

**Magnetische Suszeptibilität und atomare Nahordnung
geschmolzener Kobalt-Legierungen**

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Peter Günther Kamp

aus

Recklinghausen

Bochum 1988



Magnetische Suszeptibilität und atomare Nahordnung geschmolzener Kobalt-Legierungen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Peter Günther Kamp

aus

Recklinghausen

Bochum 1988

Magisterarbeit: Gewerkschaften und allgemeine Arbeitsbedingungen
Gewerkschaften: Arbeitsbedingungen

DIPLOMATISCHE ARBEIT

von

Dr. phil. habil. Hans-Joachim Lauth
Vizepräsident des Deutschen Gewerkschaftsbundes

der

Abteilung für Politik

und Arbeitsmarktforschung

an der Hochschule für Arbeitswissenschaft

am

Prof. Dr. habil. Hans-Joachim Lauth

am

10.02.1989

Dissertation eingereicht am : 29.12.1988

Tag der mündlichen Prüfung : 10.02.1989

Referent : Prof. Dr. S. Methfessel

Korreferent : Prof. Dr. M. Rosenberg

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Magnetische Suszeptibilität von Übergangsmetallen	3
2.2. Struktur der Schmelze	10
2.3. Magnetismus und atomare Nahordnung	14
3. Hochtemperatur-Magnetometer	18
3.1. Meßmethode	18
3.2. Meßapparatur	22
3.2.1. Magnetfeld	24
3.2.2. Heizsystem	27
3.2.3. Tiegel	31
3.2.4. EDV und Steuerung	33
3.3. Eichung	33
3.4. Ablauf der Messungen	37
4. Probenpräparation	39
5. Ergebnisse	41
5.1. Eisen, Kobalt und deren Legierung	41
5.1.1. Eisen	44
5.1.2. Kobalt und $\text{Co}_{91}\text{Fe}_{09}$	47
5.1.3. Unterkühlen der Co-Schmelzen	51
5.2. Das System Co - Co_2B	55
5.2.1. Literaturinformationen zum Co-B System	55
5.2.2. Magnetische Bestimmung des Phasendiagramms Co - Co_2B	60
5.2.3. Magnetische Suszeptibilität der Schmelze	69
5.3. Das System $\text{Co}_{100-x}\text{Y}_x$ ($0 \leq x \leq 33.3 \text{ at\% Y}$)	79
5.3.1. Literaturinformationen zum Co-Y System	80
5.3.2. Messung der Hochtemperatur-Suszeptibilität	85
6. Diskussion	94
6.1. Magnetismus von Co und Co-Legierungen	94
6.2. Nahordnung und Koordination in der Schmelze	97
6.2.1. Co und Co-Fe	98
6.2.2. Co-B	103
6.2.3. Co-Y	113
7. Zusammenfassung	117
Literaturverzeichnis	119

1. Einleitung

Atomare Nahordnung in Legierungen von geschmolzenen 3d-Übergangsmetallen (Fe, Co, Ni) mit anderen Übergangsmetallen (Y, Zr, La, Gd) oder Metalloiden (B, C, Si, P), die durch chemische Bindungen zwischen ungleichen Atompartnern stabilisiert wird, wurde als günstige Voraussetzung für Bildung und Stabilität von metallischen Gläsern vorgeschlagen (1,2). In engen Konzentrationsbereichen sollten sich, begünstigt durch große negative Mischungsenthalpien benachbarter kristalliner Phasen, Assoziate mit ähnlicher Atomanordnung bilden, deren Stabilität durch Temperatur und Legierungskonzentration bestimmt wird. Häufig sind in der Nähe tiefere Eutektika zu finden als für eine ideale Lösung thermodynamisch erwartet wird (3,4).

Eine Analyse der Nahordnung von Schmelzen oder Gläsern ist sehr schwierig und liefert meist nur über viele Atome gemittelte Informationen, weil die langreichweitige Periodizität des Kristalls fehlt. Es wurden deshalb dreidimensionale Modelle entworfen, deren Eigenschaften mit den experimentellen Ergebnissen verträglich sind (5).

Im Hochtemperaturbereich von Übergangsmetall-Schmelzen (>1500 K) kommen zusätzlich technische Probleme beim Einsatz der üblicherweise verwendeten Meßmethoden, wie z. B. Streuexperimente, Mössbauer- oder Röntgen-Absorptions-Spektroskopie hinzu. Hier ist die magnetische Suszeptibilität ein besonders geeignetes Werkzeug zur Untersuchung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit atomarer Nahordnung. Dabei ist die empirische Erfahrung nützlich, daß die magnetischen Eigenschaften von Legierungen im wesentlichen durch Art, Anzahl und Abstände nächster Nachbar-Atome um die den Magnetismus tragenden 3d-Atome bestimmt werden (1,6). Die magnetischen Größen liefern aber auch nur gemittelte Informationen über die atomare Struktur, die an Hand geeigneter Strukturvorstellungen diskutiert werden müssen.

In dieser Arbeit wurde der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität mit Hilfe eines neu aufgebauten Magnetometers für geschmolzene Legierungen von Kobalt mit Bor

oder Yttrium bis ca. 33 Atomprozent Legierungsatom und etwa 2200 K bestimmt. Daraus wird nach dem Curie-Weiss Gesetz ein formelles Moment pro Kobalt-Atom hergeleitet, dessen Wert im Vergleich mit kristallinen Legierungen einen Hinweis auf ähnliche Nahordnung gibt.

Zur Interpretation der Meßergebnisse wird für Kobalt-Bor-Schmelzen in einem begrenzten Konzentrationsbereich direkt oberhalb des Schmelzpunkts ein Assoziat aus Kobalt- und Bor-Atomen vorgeschlagen, das bei hohen Temperaturen aufgelöst wird, aber nach schnellem Abschrecken aus der Schmelze erhalten bleibt und die Stabilität des amorphen Zustands bestimmt.

In Kobalt-Yttrium-Schmelzen hingegen wird keine Assoziatbildung beobachtet. Die atomare Nahordnungsstruktur der Schmelze scheint den Modellen einer dichten Zufallspackung nicht wechselwirkender Kugeln zu entsprechen.

2. Grundlagen

Seit fast fünfzig Jahren wird kontrovers diskutiert, ob der Magnetismus der 3d-Übergangsmetalle, im folgenden T-Metalle bezeichnet, besser in einem Modell lokaler Elektronenzustände oder delokalisierten Band-Zustände zu beschreiben sei (1). Erst in den letzten Jahren wurden Theorien für den Zwischenbereich entwickelt, die beide Gesichtspunkte beinhalten und eine vereinheitlichte und selbstkonsistente Beschreibung liefern. Dabei werden Beziehungen zwischen der atomaren Nahordnung des Übergangsmetall-Atoms und seinen magnetischen Eigenschaften nahegelegt.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst einige theoretische Modelle zur Beschreibung des Temperaturverlaufs der magnetischen Suszeptibilität χ von T-Metallen oberhalb der ferromagnetischen Ordnungstemperatur beschrieben. Anschließend werden Strukturmodelle für den ungeordneten Zustand erörtert. Zum Abschluß wird auf Besonderheiten eingegangen, die für Legierungen der T-Metalle beim Legieren mit unmagnetischen Partnern zu erwarten sind.

2.1. Magnetische Suszeptibilität von Übergangsmetallen

Neben einigen Übergangsmetallen der Lanthaniden-Gruppe ist im wesentlichen bei den 3d-Übergangsmetallen der Eisen-Gruppe (Fe, Co, Ni) unterhalb der ferromagnetischen Curie-Temperatur T_C eine langreichweitige ferromagnetische Ordnung zu beobachten. Den höchsten aus der Literatur bekannten Wert von T_C (1388 ± 2 K) besitzt das Metall Kobalt (7). Oberhalb dieser Temperatur kann bei sehr vielen Ferromagneten ein Curie-Weiss Gesetz (CW-Gesetz) gefunden werden, d. h. eine lineare Abhängigkeit der reziproken Suszeptibilität von der Temperatur (8,9).

Die klassische, phänomenologische Weiss-Theorie geht von stabilen lokalisierten magnetischen Momenten aus und faßt die Austauschwechselwirkung zwischen ihnen zu einem "Molekularfeld" zusammen, dessen Stärke der gesamten Magnetisierung

proportional gesetzt wird. Die Konkurrenz zwischen ordnendem Molekularfeld und thermischen Anregungen führt dann zu der folgenden Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität (in SI-Einheiten), die auch als Curie-Weiss Gesetz bezeichnet wird [9].

$$\chi(T) = \frac{N_A p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2 \mu_0}{3k_B(T-\theta)} = \frac{C_m}{T-\theta} \quad (2.1)$$

N_A : Avogadro-Konstante
 μ_B : Bohrsche Magneton
 μ_0 : Induktionskonstante
 k_B : Boltzmann-Konstante
 p_{eff} : effektive paramagnetische Moment
 θ : paramagnetische Curie-Temperatur
 C_m : molare Curie-Konstante

Das Molekularfeld wird im quantenmechanischen Heisenberg-Modell auf die interatomare Austausch-Wechselwirkung zurückgeführt. Da bei kondensierten T-Metallen der Bahndrehimpuls durch das kristallelektrische Feld der Nachbar-Atome ausgelöscht ist, sind paramagnetische Curie-Temperatur und Moment folgendermaßen bestimmt (1)

$$\theta = \frac{2zJS(S+1)}{3k_B} \quad (2.2)$$

$$p_{\text{eff}}^2 = g^2 S(S+1) \quad (2.3)$$

z : Anzahl nächster magnetischer Nachbarn
 J : Austauschkonstante
 S : Spinquantenzahl
 g : gyromagnetische Faktor

Daraus folgt für den paramagnetischen Spinwert des einzelnen T-Atoms

$$q_c = \sqrt{p_{\text{eff}}^2 + 1} - 1 \quad (2.4)$$

und für das Sättigungsmoment pro Atom bei $T = 0 \text{ K}$

$$M_S(T=0\text{K}) = q_S \mu_B \quad (2.5)$$

Dieses Modell ist sehr gut für die lokalen 4f-Momente der Seltenerdmetalle geeignet, kann aber für die T-Metalle die zu kleinen, nicht-ganzzahligen Spinwerte q_S aus der Sättigungsmagnetisierung nicht erklären. Überdies wird die Annahme $q_c = q_S$ von fast allen T-Metallen nicht erfüllt (10).

Diese Schwierigkeiten lassen sich beseitigen, wenn delokalisierte, sogenannte "itinerante" Elektronen als Träger des Magnetismus angesehen werden. Das magnetische Moment pro Atom wird dann durch das Verhältnis der Austauschkräfte zur Bandbreite bestimmt und kann nahezu jeden beliebigen Wert annehmen (9,10). Am Beispiel von Nickel konnte mit dem de Haas-van Alphen Effekt gezeigt werden, daß die d-Elektronen an der Fermi-Fläche partizipieren und zur Leitfähigkeit beitragen (11). Das Band-Modell des Magnetismus, dessen bekannteste und älteste Version von Stoner entwickelt wurde, führt zu der bekannten Stoner-Suszeptibilität ($T = 0 \text{ K}$) (12)

$$\chi_{\text{St}} = \frac{\chi_P}{1 - \alpha_0} \quad (2.6)$$

Dabei ist $\alpha_0 = IN(E_F)$, worin $N(E_F)$ die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie E_F und I die intra-atomare Austausch-Wechselwirkung darstellen. Der sogenannte "Stoner-Faktor" $(1 - \alpha_0)^{-1}$ ist ein Maß für die Verstärkung der nur schwach temperaturabhängigen paramagnetischen Pauli-Suszeptibilität durch die Wechselwirkungen zwischen den Band-Elektronen

$$\chi_P(T) = N_A \mu_0 \mu_B^2 N(E_F) g(T) \quad (2.7)$$



$$g(T) = 1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\left(\frac{N'(E)}{N(E)} \right)^2 - \frac{N''(E)}{N(E)} \right] + \dots \quad (2.8)$$

Dabei ist

$$N^{(n)}(E) = \left. \frac{d^n N(E)}{dE^n} \right|_{E=E_F} \quad (2.9)$$

Dieses Modell gibt Eigenschaften des Grundzustands gut wieder, z. B. das nicht-integrale Sättigungsmoment pro T-Atom und die großen Werte für Kohäsionsenergie und elektronische spezifische Wärme. Bei hohen Temperaturen ist es jedoch unbrauchbar. Es liefert viel zu hohe Curie-Temperaturen ($\approx 10^4$ K) und ist nicht in der Lage, das experimentell beobachtete CW-Verhalten zu reproduzieren $\chi^{-1}(T) \propto (T^2 - T_C^2)$ (9,13). Allerdings kann durch das sogenannte "Stoner-Kriterium" von Gleichung (2.10) festgestellt werden, daß für große elektronische Zustandsdichten und Austauschwechselwirkungen ein spontan magnetisierter Grundzustand möglich wird.

$$IN(E_F) > 1 \quad (2.10)$$

Eine umfassendere Beschreibung des Magnetismus unter Einbeziehung lokaler und itineranter Gesichtspunkte liefert die Spinfluktuations-Theorie (8,10). Dabei werden, wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, die bei steigender Temperatur zunehmenden Spindichtefluktuationen des Stoner-Modells (longitudinale Spinfluktuationen, im folgenden mit SF bezeichnet) mit den Richtungsfluktuationen (sog. transversale Spinfluktuationen) des Heisenberg-Weiss Modells überlagert. Das ergibt für die magnetische Suszeptibilität oberhalb von T_C den Ausdruck

$$\chi_{SF}(T) = \frac{\chi_P(T)}{1 - \alpha + \lambda(T)} \quad (2.11)$$

wobei $\alpha = \alpha_0 g(T)$ ist.

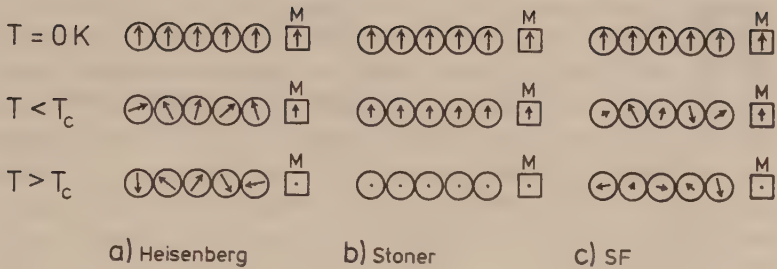


Abb. 2.1 : Vergleich der lokalen Spinkonfigurationen und spontanen Magnetisierung M in verschiedenen Temperaturbereichen für a) das Heisenberg-Modell, b) das Stoner-Modell und c) die Spinfluktuationstheorie

Der Korrekturfaktor zum Stoner-Modell

$$\lambda(T) = \frac{5}{3} N_A^2 F(T) \chi_p(T) S_L^2(T) \quad (2.12)$$

hängt sowohl über eine Funktion $F(T)$ in komplizierter Weise von der Bandstruktur um die Fermi-Kante als auch von der mittleren Quadrat-Amplitude der lokalen longitudinalen Spinfluktuationen

$$S_L^2(T) = \frac{3\hbar}{\pi N_A^2} \int_0^\infty d\omega (\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^{-1} \sum_q \{ \chi^{-+}(q, \omega) \} \quad (2.13)$$

ab (13). Dabei stellt $\chi^{-+}(q, \omega)$ die dynamische Suszeptibilität dar. Gleichung (2.13) reduziert sich in einer adiabatischen Approximation für hohe Temperaturen auf (8)

$$S_L^2(T) = \frac{3k_B T}{N_A^2} \sum_q \chi(q) \quad (2.14)$$

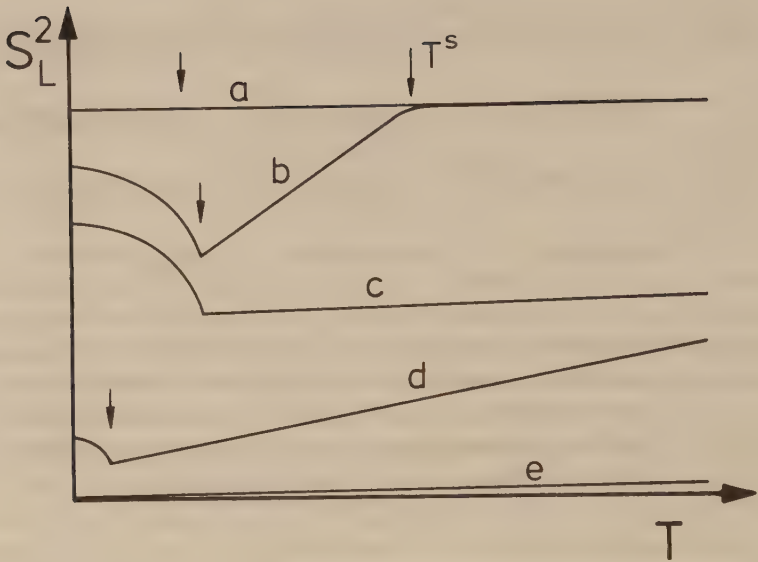


Abb. 2.2 : Temperaturabhängigkeit der mittleren Quadrat-Amplitude der lokalen Spinfluktuationen S_L^2 für a) den Grenzfall lokaler Momente, b) den Fall temperaturinduzierter lokaler Momente, c) den Zwischenbereich, d) schwache Ferromagnete, e) Pauli-Paramagnete (nach (8)). Die Pfeile kennzeichnen T_C (T^S : siehe Text)

Die Temperaturabhängigkeit von S_L^2 bestimmt im wesentlichen den Verlauf von $\chi(T)$ und ist in Abbildung 2.2 für verschiedene Fälle dargestellt. Curie-Weiss Verhalten kann nach dieser Theorie durch zwei Mechanismen entstehen. Zum einen, wenn S_L^2 und damit $\lambda(T)$ klein ist und linear von der Temperatur abhängt (Abb. 2.2 d). Dies ist der Fall der schwachen Ferromagnete, die eine relativ große longitudinale Steifigkeitskonstante γ gegen Spindichtefluktuationen haben, was gleichbedeutend mit einem nur relativ schwach temperaturabhängigen S_L^2 ist. Zum anderen, wenn S_L^2 nicht von der Tempera-

tur abhängt, was natürlich im Grenzfall lokalisierter Momente zutrifft. Dies kann aber auch in itineranten Systemen auftreten, wenn γ sehr klein ist und S_L^2 demzufolge mit steigender Temperatur stark anwächst (Abb. 2.2 b). Das sollte aufgrund von Ladungserhaltung nur bis zu einer Temperatur T^S möglich sein, wo die longitudinalen Spinfluktuationen dann sättigen. Die Größe von T^S ist durch Breite und Struktur des d-Bands und seiner Besetzungszahl bestimmt (14). Oberhalb dieser Temperatur ist S_L^2 konstant, d. h. die SF verhalten sich wie ein Satz lokalisierter Momente. Für T-Metalle, die dem Zwischenbereich von Abbildung 2.2 zugerechnet werden, konnten bisher mit einer idealisierten Bandstruktur berechnete Suszeptibilitätskurven für $T > T_C$ noch keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten liefern (8).

Von der Annahme eines nur sehr schwach temperaturabhängigen Werts von S_L^2 oberhalb von T_C , d. h. von einem sehr großen γ , gehen zwei weitere Modelle aus, die sich hauptsächlich in der Größe von Regionen unterscheiden, über die ein d-Elektron in einer durch die Bandbreite W bestimmten Zeitspanne zu einer Korrelation von elektronischen Zuständen führt (15). Diese Region ist im Bild ungeordneter lokaler Momente so groß wie ein Gitterplatz (16,17), bei der lokalen Band-Theorie über vier bis fünf Atomabstände ausgedehnt, was zu einer massiven magnetischen Nahordnung oberhalb von T_C führt (13). Beide Theorien können deshalb durch ein Bild lokaler Momente approximiert werden, die diesen Regionen zugeordnet werden (8). CW-Verhalten wird für den Temperaturbereich oberhalb T_C bis ca. $2T_C$ vorhergesagt (18) und ist hauptsächlich durch transversale Spinfluktuationen geprägt. Die durch lokale Austauschspaltung gebildeten ungeordneten magnetischen Momente hängen im wesentlichen von der Bandstruktur der 3d-Atome ab (19).

2.2. Struktur der Schmelze

Das Verständnis und die Beschreibung des geschmolzenen Zustands bereitet grundsätzlich viele Schwierigkeiten, weil keine statische, weitreichende und periodische Atomanordnung vorhanden ist, so daß alle theoretischen und experimentellen Verfahren, die auf Translationssymmetrie aufbauen, auf die Schmelze nicht anwendbar sind. Andererseits ist der von der statistischen Mechanik erfaßbare Zustand des idealen Gases noch lange nicht erreicht. In der Schmelze und in den amorphen Gläsern sind die Atome noch so dicht gepackt, daß die Kenntnis der lokalen Anordnung für die Beschreibung ihrer Eigenschaften von entscheidender Bedeutung ist.

Übliche Methoden der Strukturanalyse, wie zum Beispiel Streu-, Mössbauer- oder magnetische Kernresonanz-Experimente, liefern für ungeordnete Systeme immer nur über viele Konfigurationen gemittelte Aussagen über die Verteilung der Nachbarn eines herausgegriffenen Atoms. Gebräuchliche Parameter zur Beschreibung dieser Nahordnung sind der mittlere Abstand zu nächsten Nachbar-Atomen d_N und die Koordinationszahl in der nächsten Nachbar-Schale Z . Der Winkel zwischen den Fahrstrahlen zu den Nachbar-Atomen, d. h. die lokale Symmetrie ist dabei aber herausgemittelt. Noch schwieriger ist der Fall, wo mehr als eine Atomsorte vorliegt, da dann ein Satz partieller Parameter betrachtet werden muß, deren Bestimmung einen erheblich größeren Meßaufwand, teilweise mit verschiedenen Methoden, erfordert. Diese unzulänglichen Strukturinformationen müssen durch dreidimensionale Strukturmodelle ergänzt werden, die durch Vergleich der abgeleiteten Strukturparameter (z. B. Strukturfaktor $S(k)$ und Paar-korrelationsfunktion $G(r)$) mit den experimentellen Beobachtungen verifiziert werden.

Die bekanntesten Strukturmodelle sind das Mikrokristalline Modell (20,21), die Dichteste Zufallspackung (22,23) und Computer-Modelle (24,25). Ersteres geht davon aus, daß die Atome in kleinen willkürlich orientierten Kristalliten angeordnet sind. Allerdings stimmen danach berechnete Interferenzfunktionen nicht mit experimentellen Resultaten aus

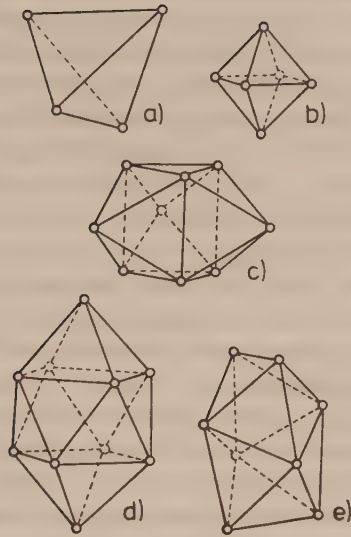


Abb. 2.3 : Bernal-Polyeder einer monoatomaren Flüssigkeit :
a) Tetraeder, b) Oktaeder, c) trigonales Prisma,
d) archimedisches Antiprisma, e) tetragonales
Dodekaeder (nach [22])

Streuexperimenten überein [20]. Zufriedenstellendere Ergebnisse für monoatomare Schmelzen liefert eine dichteste Zufallspackung von identischen harten Kugeln ohne chemische Wechselwirkung. Damit kann jedoch nur eine maximale Raumfüllung von ca. 64 % in der Schmelze erreicht werden [26], während die geringen Volumenänderungen am Schmelzpunkt von nur wenigen Prozent auf eine dichtere Atompackung in Metallschmelzen hinweisen.

Bernal hat die in statistischen Kugelpackungen auftretenden Anordnungen empirisch mit Stahlkugeln untersucht. Er fand dabei fünf Polyeder (Abb. 2.3), die gemeinsam nicht translationssymmetrisch zusammengebaut werden können [22]. Bei einer Erweiterung auf binäre Systeme werden die kleine-

ren Atome in die polyedrischen Löcher zwischen den größeren Atomen gepackt. Das führt zu bevorzugten Konzentrationen, z. B. bei ca. 20 %, wo solche Anordnungen dann besonders stabil sind. Dies wird oft zur Erklärung der Stabilität des amorphen Zustands von Übergangsmetall-Metalloid-Systemen herangezogen (27). Auch die in Strukturanalysen beobachtete Vermeidung von nächsten Metalloid-Metalloid-Nachbarschaften wird damit verständlich (28). Experimentelle Untersuchungen partieller Strukturaktoren von amorphen T-M-Systemen zeigen aber viel stärkere Korrelationen der Atome bis ca. 1.8 nm Ausdehnung (29) - d. h. über mindestens fünf Atomabstände - als eine rein statistische Atomanordnung erwarten läßt.

In neuerer Zeit erarbeitete Computer-Modelle sind jetzt in der Lage, alle experimentellen Strukturaktoren des amorphen Zustands zufriedenstellend wiederzugeben (5). Dazu wird eine zufällige Anordnung von bis zu 2000 Atomen in einem vorgegebenen Wechselwirkungspotential relaxiert (24,25). Effekte der chemischen Bindungen können dabei durch eine starke Differenz in den partiellen Paarpotentialen (25) oder durch Ausschließen bestimmter Nachbaratome simuliert werden (24). Ergebnisse dieser Modelle konnten in jüngster Zeit gut mit nahordnungsempfindlichen Meßmethoden (z. B. Röntgenabsorptions-Spektroskopie) bestätigt werden (5). Daraus folgt, daß die atomare Nahordnung im ungeordneten festen Zustand für jedes einzelne Atom geringfügig variiert.

Im geschmolzenen Zustand aber sind die Atome frei beweglich, und die atomare Nahordnung unterliegt großen, mit steigender Temperatur schnell zunehmenden thermischen Fluktuationen. Dies äußert sich beispielsweise in dem exponentiellen Absinken der Viskosität (30). Die Stärke chemischer Bindungskräfte, die den Zustand der Schmelze gegenüber dem Gaszustand stabilisieren, hängt jedoch stark von der Symmetrie der Nahordnung ab, so daß bestimmte atomare Assoziate, deren Geometrie mit der Symmetrie der für die chemische Bindung verfügbaren Elektronenorbitale besonders gut verträglich ist, außergewöhnlich stabil und langlebig sind. Das legt die Vermutung nahe, daß die Symmetrie dieser Assoziate starke Ähnlichkeit mit der Punktsymmetrie der Atomplätze in

benachbarten stöchiometrischen Kristall-Strukturen hat. Eine Ähnlichkeit der chemischen Bindungen und Atom-Koordinationen geht auch daraus hervor, daß beim Schmelzen von Metallkristallen nur etwa 10 % der gesamten Kohäsionsenergie aufgebraucht werden muß. Die restlichen 90 % verbleiben in den Atom-Assoziaten der Schmelze.

Eine besonders große Stabilität solcher atomarer Assoziationen ist natürlich für T-Metalle mit nur teilweise gefüllten d-Orbitalen zu erwarten. Diese für die ungewöhnlich hohe Kohäsionsenergie verantwortlichen Orbitale sind stark gerichtet und fallen mit der fünften Potenz des Atomabstands ab (31), so daß bei der Diskussion der chemischen und magnetischen Eigenschaften auch in der Schmelze bis zu hohen Temperaturen von der Annahme stark fluktuierender, aber doch geometrisch wohldefinierter Atom-Assoziante ausgegangen werden kann. Dabei ist zu bedenken, daß die Schmelze wegen des Fehlens der Translationssymmetrie die Möglichkeit hat, dichtest gepackte und chemisch besonders stabile Assoziationen, wie z. B. Tetraeder und Ikosaeder in beliebiger Zahl zu bilden, während der Kristall diese Punktsymmetrien nur in beschränkter Zahl periodisch einbauen kann (1). Aus diesen Gründen ist zu vermuten, daß die Symmetrie, Anzahl und Stabilität der Assoziante in der Schmelze eine große Bedeutung haben sowohl für die Viskosität der Schmelze kurz vor dem Erstarren als auch auf das Unterkühlungsverhalten und damit auf die optimale Abkühlgeschwindigkeit, Stöchiometrie und Stabilität metallischer Gläser (1,32). Auch das Auftreten anomal tiefer Eutektika hängt mit der atomaren Struktur der Schmelze zusammen (26,33).

Da der Magnetismus der T-Metalle von den gleichen Elektronen getragen wird wie die starke gerichtete Bindung, bieten magnetische Messungen eine interessante Möglichkeit, das Verhalten der atomaren Assoziante in der Schmelze bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen und mit der Situation in stöchiometrisch ähnlichen Kristallen zu vergleichen.

2.3 Magnetismus und atomare Nahordnung

Der Einsatz magnetischer Messungen zur Charakterisierung atomarer Nahordnung verlangt eine empfindliche Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften, z. B. des magnetischen Moments pro Atom und der Curie-Temperatur von der Geometrie der Nahordnung. Diese Möglichkeit ist im Fall sehr stark lokalisierter magnetischer Elektronen (z. B. 4f-Elektronen der Lanthaniden) natürlich nicht gegeben. Aber für T-Metalle, wo der Überlapp der Wellenfunktionen an benachbarten Atomen die atomare Nahordnung, die Delokalisierung, die Zustandsdichte $N(E)$ und die Wechselwirkung I prägt, kann das magnetische Moment seine Größe im Prinzip kontinuierlich mit der atomaren Umgebung ändern (34). Darum sind die ferromagnetischen T-Metalle für magnetische Untersuchungen der atomaren Nahordnung besonders geeignet (1). Die beschränkte räumliche Ausdehnung der 3d-Orbitale, verglichen mit Übergangsmetallen höherer Hauptquantenzahl, führt zu einer Beschränkung der magnetischen Wechselwirkungen im wesentlichen auf die nächsten Nachbar-Atome. Daraus folgt eine für die T-Metalle charakteristische Zustandsdichte.

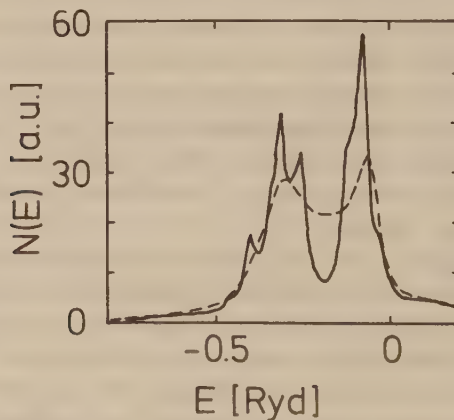


Abb. 2.4 : Berechnete Zustandsdichte $N(E)$ von kubisch-flächenzentriertem Fe (durchgezogene Kurve) und ungeordnetem Fe (gestrichelte Kurve) (nach (35))

Abbildung 2.4 zeigt dies am Beispiel von Bandstrukturrechnungen für Eisen (35). Typisch ist die Aufspaltung der hohen Zustandsdichte in zwei Hauptmaxima, die auch bis auf ein Ausschmieren der Feinstruktur im ungeordneten Zustand erhalten bleiben. Bandrechnungen mit einer Cluster-Methode für den geschmolzenen Zustand zeigen (36), daß schon vier Atome im Cluster ausreichen, um diese typische Form von $N(E)$ auszubilden. Breite und Position der Maxima wird dann durch die Anzahl der benachbarten Atome bestimmt.

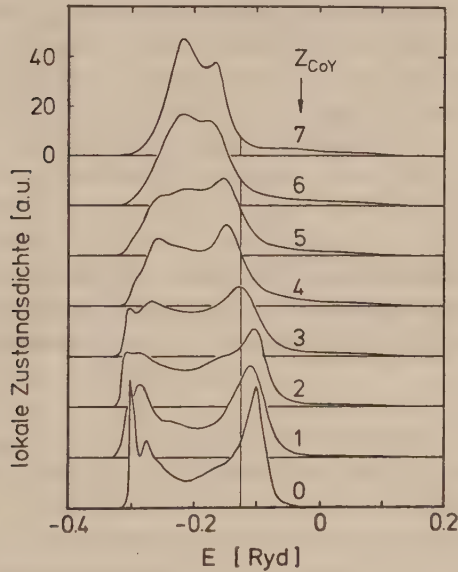


Abb. 2.5 : Berechnete lokale Zustandsdichte von Co bei verschiedenen Anzahlen von nächsten Y-Nachbarn Z_{CoY} (nach (34)). Die vertikale Linie kennzeichnet E_F im unmagnetischen Zustand.

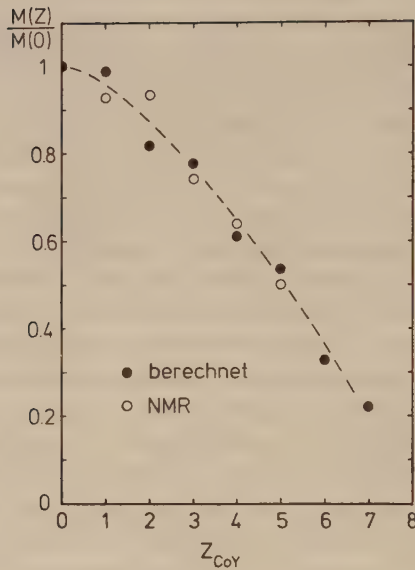


Abb. 2.6 : Abhängigkeit des auf $Z_{CoY}=0$ normierten lokalen Co-Moments von der Anzahl nächster Y-Nachbarn Z_{CoY} . ● berechnet [34], ○ NMR-Messungen [37]

Besonders stark ist der Zusammenhang zwischen Zustandsdichte und atomarer Nahordnung beim Legieren von T-Metallen mit unmagnetischen Partnern zu erkennen (38). Abbildung 2.5 zeigt Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen für eine relaxierte Dichte Zufallspackung in ungeordneten Co-Y Legierungen. Form und Breite der Zustandsdichte des Co hängen empfindlich von der Anzahl Z_{CoY} der nächsten Y-Nachbarn um ein Co-Atom ab (34). Bei wenigen benachbarten Y-Atomen zeigt $N(E)$ die typische Aufspaltung, die auch für kristallines Co gefunden wurde (7). Die statistische Anordnung der weiter entfernten Atome führt hier aber zu einem Verschmieren der Feinstruktur. Mit wachsendem Z_{CoY} wird die effektive Bandbreite schmäler und das Maximum in der Nähe der Fermi-Ener-

gie breiter. Das liegt daran, daß die Zustandsdichte des ungeordneten Zustands hauptsächlich von dem Mittelwert der umgebenden Atompotentiale und der Größe der Transferintegrale, d. h. von Koordinationszahl und nächstem Nachbar-Abstand abhängt.

Aus der Bandstruktur von Abbildung 2.5 kann nach dem Stoner-Kriterium bei starrer spinpolarisierter Aufspaltung das magnetische Moment pro Co-Atom vorausgesagt werden. Seine Abhängigkeit von der Anzahl nächster Y-Nachbarn ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Übereinstimmung mit ebenfalls eingezeichneten Ergebnissen von magnetischen Kernresonanz-Messungen (NMR) (37) ist hervorragend. Interessant ist auch, daß in Abbildung 2.5 die Zustandsdichte an der Fermi-Kante $N(E_F)$ mit steigender Y-Nachbarzahl absinkt. Damit läßt sich die Veränderung der magnetischen Eigenschaften von Co-Legierungen mit der Y-Konzentration zumindestens qualitativ verstehen.

Ähnliche Überlegungen gelten auch für T-M Legierungen, mit einem Metalloid-Element M (z. B. B, C, Si, P) (39). Dabei können aber auch starke Hybridisierungen von p- und d-Zuständen auftreten, die zu stabilen interatomaren Bindungen und deutlichen Einwirkungen auf die elektronische Struktur führen (40). Das muß jedoch keinen direkten Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften haben.

3. Hochtemperatur-Magnetometer

Die zur Messung der magnetischen Suszeptibilität häufig verwendeten Kraftmethoden erweisen sich für Anwendungen bei hohen Temperaturen als weniger gut geeignet. Deshalb wurde für diese Arbeit ein robustes Probenvibrations-Magnetometer aufgebaut, das mit einem gasdichten Tiegelssystem Messungen der magnetischen Suszeptibilität von 3d-Übergangsmetallen und Legierungen bis zu 2200 K mit ausreichender Empfindlichkeit und Präzision erlaubt.

3.1. Meßmethode

Physikalische Grundlage der induktiv arbeitenden Magnetometer ist die Verknüpfung magnetischer Flußdichte $\underline{B}$ und elektrischer Feldstärke $\underline{E}$ nach dem Faraday-Gesetz.

$$-\frac{\partial \underline{B}}{\partial t} = \text{rot } \underline{E} \quad (3.1)$$

Die Integration von Gleichung (3.1) über die Fläche dA einer den magnetischen Fluß

$$d\Phi = \underline{B} dA \quad (3.2)$$

umfassenden Spulenschleife liefert unter Anwendung des Integralsatzes von Stokes die in einer Spulenwindung induzierte Spannung

$$U_{\text{ind}} = - \frac{\partial}{\partial t} \Phi \quad (3.3)$$

Bei einer Spule mit n Windungen wird die gesamte induzierte Spannung durch Summation über die Induktionsspannungen der Einzelwindungen erhalten. Diese Meßmethode erfordert deshalb die Bewegung einer im Gleichfeld $\underline{H}$ homogen magnetisierten Probe relativ zu einer dicht daneben angebrachten Spule aus vielen Windungen.

Das von Foner (41) entwickelte Prinzip nutzt eine streng sinusförmige Probenvibration. Dies bringt den Vorteil, daß nur für das Probenvolumen ein homogenes Magnetfeld erforderlich ist; inhomogene Felder außerhalb dieses Volumens tragen nicht zum Nutzsignal bei. Außerdem können transiente Störfelder durch ein in Antiserie geschaltetes Spulenpaar, im folgenden Pick-up Spule genannt, und Lock-In Technik kompensiert werden.

Die Empfindlichkeit der in Abbildung 3.1 schematisch dargestellten Pick-up Spule läßt sich prinzipiell durch Entwicklung nach Kugelfunktionen berechnen (42). Das kann jedoch bei komplexen Spulenanordnungen aufwendig werden und Näherungsverfahren erfordern. Ausgangspunkt der Berechnung ist das "Prinzip der Umkehrbarkeit" nach Mallinson (43), wonach der magnetische Fluß eines Moments $\underline{m}$ durch eine Spule der Fläche $d\underline{A}$ gleich der Flußdichte ist, die ein durch die gleiche Spule fließender Strom I erzeugen würde.

$$I d\underline{A} = \underline{m} dV \quad (3.4)$$

Dabei ist die Magnetisierung $\underline{M}$ definiert als Moment $\underline{m}$ pro Volumen. Multiplikation der Gleichung (3.4) mit einem zunächst unbestimmten Probendipolfeld $\underline{B}(\underline{r})$ ergibt unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.2) und (3.3) für die in einer einzelnen Spulenschleife induzierte Spannung

$$U_{ind}(t) = mG(r)A\omega \cdot \cos(\omega t) \quad (3.5)$$

wenn der Probendipol mit der Frequenz ω und der Amplitude A periodisch entlang der z -Achse bewegt wird

$$\underline{r}(t) = A \cdot \sin(\omega t) \underline{e}_z \quad (3.6)$$

und die Probe durch das angelegte Gleichfeld $\underline{H}$ parallel zur z -Richtung magnetisiert wird

$$\underline{M} = M \cdot \underline{e}_z \quad (3.7)$$

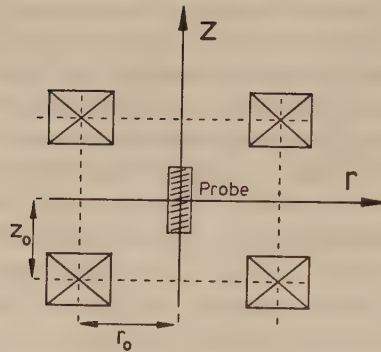


Abb. 3.1 : Geometrie der Pick-up Spule

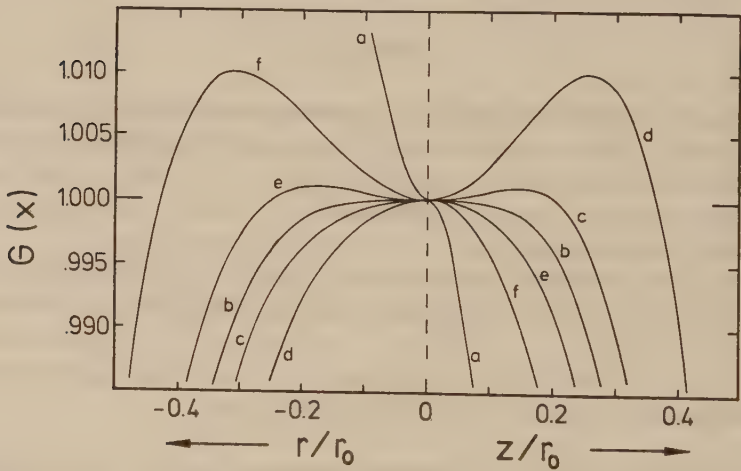


Abb. 3.2 : Relative Empfindlichkeitsfunktion $G(x)$ für $x = r/r_0$ und $x = z/r_0$ für verschiedene Verhältnisse von Spulenlänge ($2z_0$) zu Spulendurchmesser ($2r_0$) (42) : a) 0.5, b) $\sqrt{3}/2$, c) 0.8841, d) 0.9244, e) 0.8444, f) 0.7992

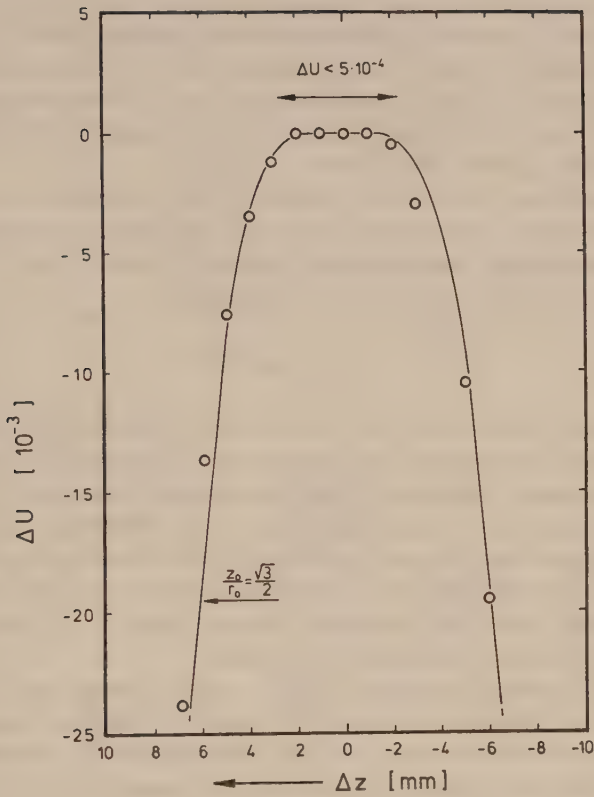


Abb. 3.3 : Axiales Empfindlichkeitsprofil der Pick-up Spule (ΔU : relative Spannungsdifferenz zur Position $\Delta z=0$). Die durchgezogene Kurve zeigt die berechnete Funktion für $\sqrt{3}/2$ -Geometrie

Die räumliche Verteilung der Spulenempfindlichkeit

$$\underline{G}(\underline{r}) = \underline{\nabla} \left(\frac{e_z \underline{B}(\underline{r})}{I} \right) \quad (3.8)$$

ist eine Funktion des Probenorts mit dem Verhältnis von Spulenlänge zu Spulendurchmesser als Parameter (Abb. 3.2) (42). Im Realfall müssen die Abmessungen der Pick-up Spule allerdings den räumlichen Gegebenheiten wie Durchmesser der Magnetbohrung, Ofengröße und Kühlung angepaßt werden und sind somit weitgehend festgelegt.

Wegen der thermischen Änderung der Probenposition über den großen Temperaturbereich von fast 2000 K wurde ein möglichst flaches Empfindlichkeitsprofil gewählt. Der Quotient von Spulenlänge und Spulendurchmesser

$$z_0/r_0 = \sqrt{3}/2 \quad (3.9)$$

erlaubt eine axiale Verschiebung der Probe um maximal 4 mm, wobei das Ausgangssignal auf $< 5 \cdot 10^{-4}$ konstant bleibt. Die ausgemessene Empfindlichkeit einer nach Gleichung (3.9) dimensionierten Pick-up Spule mit 1500 Windungen isolierten Cu-Drahts von 0.1 mm Durchmesser bestätigt die in Abbildung 3.2 gegebenen Abhängigkeiten. Die Abweichungen zwischen gemessener und theoretischer Kurve (Abb. 3.3) sind auf den Haltestab der Probe zurückzuführen.

Für konstante Werte von $\underline{G(\underline{r})}$, A und ω wird die induzierte Spannung nach Gleichung (3.5) proportional zum magnetischen Moment der Probe. Bei bekanntem angelegten Gleichfeld H ist dann die magnetische Suszeptibilität gegeben durch

$$\chi = M/H = kU \quad (3.10)$$

Der Proportionalitätsfaktor k wird bei konstantem Magnetfeld H als Apparatekonstante durch Eichmessungen ermittelt. Dadurch wird eine genaue Kenntnis des Probendipolfelds $\underline{B(\underline{r})}$ überflüssig.

3.2. Meßapparatur

Das Blockschaltbild des Hochtemperatur-Magnetometers ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Der vakuumdichte und wasserge-

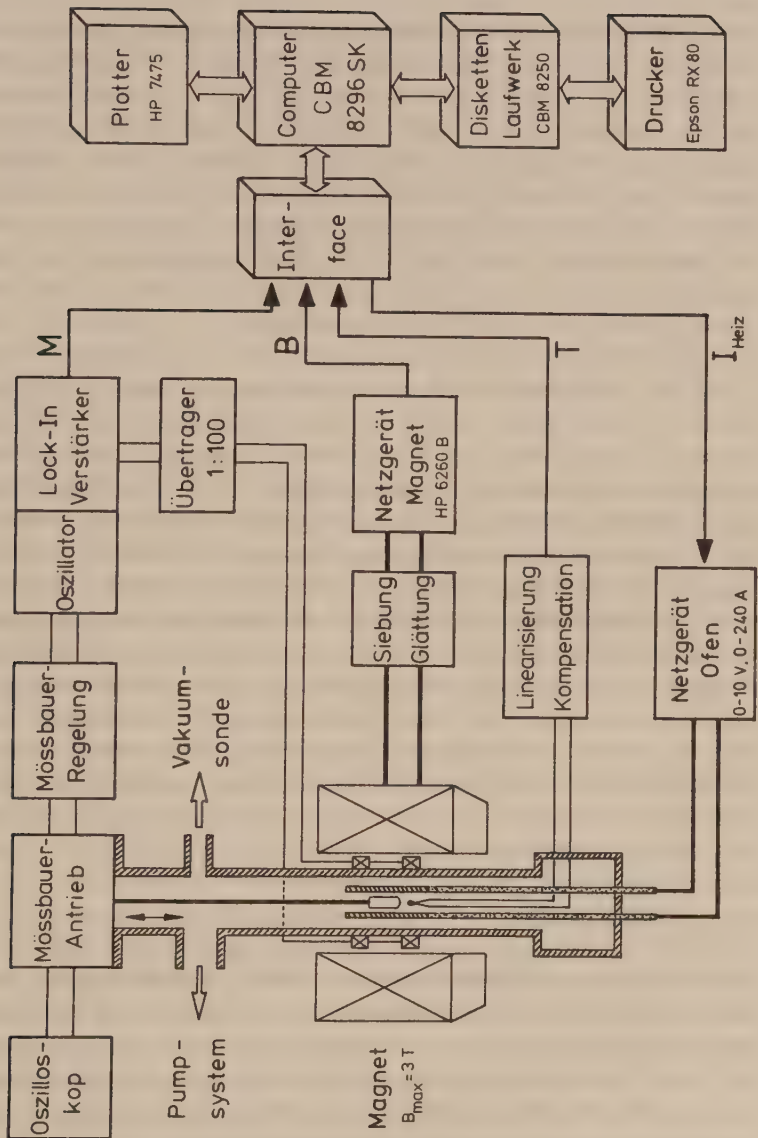


Abb. 3.4 : Blockschaltbild des Hochtemperatur-Magnetometers

kühlte Ofenmantel wurde zusammen mit der Pick-up Spule starr in der Raumtemperaturbohrung des konventionellen Hochstrommagneten befestigt. Mechanisch von diesen Teilen entkoppelt ist am oberen Ende des Ofenmantels ein Mössbauer-Antrieb (Firma Halder, Typ MR-250) aufgesetzt, der horizontal verschoben werden kann. Der eingeregelter Antrieb bewegt periodisch über ein Molybdän-Rohr den Probenriegel im homogenen Bereich der Heizzone und des Magnetfelds. Abweichungen von der sinusförmigen Bewegung, z. B. durch mechanischen Kontakt zwischen Riegel und Ofen, werden über das Error-Signal des Mössbauer-Antriebs auf einem Oszillographen angezeigt. Die Resonanzfrequenz des Antriebssystems bei einer Amplitude von $A = 1 \text{ mm}$ verändert sich von 25 Hz im unbelasteten auf ca. 15 Hz im belasteten Zustand (Mo-Verbindungsrohr und Probenriegel). Dieser Wert wurde als Arbeitsfrequenz am Oszillator eines Lock-In-Verstärkers (Typ Ortholoc-SC 9505) eingestellt und steuert nicht nur den Mössbauer-Antrieb an, sondern dient auch als interne Referenz. Die in der Pick-up Spule induzierte Spannung wird via Übertrager-Transformator, der die niedrige Ausgangsimpedanz der Sensorspulen an den Eingangswert des Lock-In anpaßt und durch seine Bandfilterwirkung das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert, auf den Differenzeingang des Lock-In gelegt und von diesem phasengleich zum Referenzsignal, entsprechend der eingestellten Zeitkonstante (typischer Wert 1 s), zu einer Gleichspannung gemittelt.

3.2.1. Magnetfeld

Zur Erzeugung des Magnetfelds stand ein konventioneller wassergekühlter Bandspulen-Magnet zur Verfügung, der bei einem elektrischen Gleichstrom von 2200 A und einer Spannung von ca. 140 V eine maximale magnetische Flußdichte $B = 3.2 \text{ Tesla}$ in axialer Richtung liefert. Die Geometrie des Magneten und schematische Anordnung der Cu-Spulenpakete ist Abbildung 3.5 zu entnehmen. Die bei den hohen Strömen freiwerdende ohmsche Wärme wird durch ein primäres und sekundäres Kühlsystem ab-

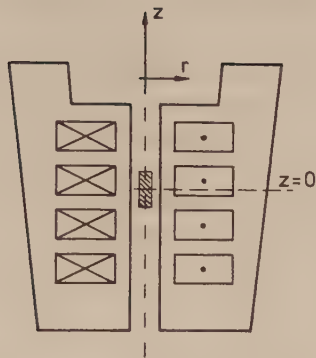


Abb. 3.5 : Skizze des Magneten mit Zylindergeometrie

geführt, die über einen Wärmetauscher gekoppelt sind. Das destillierte Wasser des primären geschlossenen Kühlkreises mußte im Betriebszustand durch einen Ionentauscher geleitet werden, um Kurzschlußströme zwischen den frei vom Kühlwasser umspülten Magnetspulen zu vermeiden. Der Sekundärkreis führt thermostatisch geregelt die am Tauscher anfallende Wärme über eine Brauchwasserkühlung ab. Dadurch konnte eine auf ± 1 K konstante Temperatur des Magneten gehalten werden, was zur Vermeidung von thermischer Drift wichtig ist.

Der vorhandene Hochstrom, mit dem 3.2 Tesla erreicht werden konnte, war nur diodengleichgerichtet und nicht eingeregelt und geglättet. Die daraus resultierende Restwelligkeit des Felds von ca. 5 % führte trotz Lock-In Technik zu einem gleichgroßen Signalrauschen, das ein empfindliches Messen der bei hohen Temperaturen kleinen Signale nicht ermöglichte. Abhilfe konnte durch den Einsatz einer hocheingeregelter Stromversorgungseinheit von Hewlett Packard (Typ HP 6260 B) mit einer Restwelligkeit < 0.02 % und ähnlich guten Stabilitätswerten erreicht werden. Dies führte zwar zu einer drastischen Reduzierung der nutzbaren Flußdichte auf ca. 0.2 Tesla (das typische Feld während der meisten Messungen war 0.1 T), war jedoch wegen der hohen Empfindlichkeit der Apparaturnatur vollkommen ausreichend.

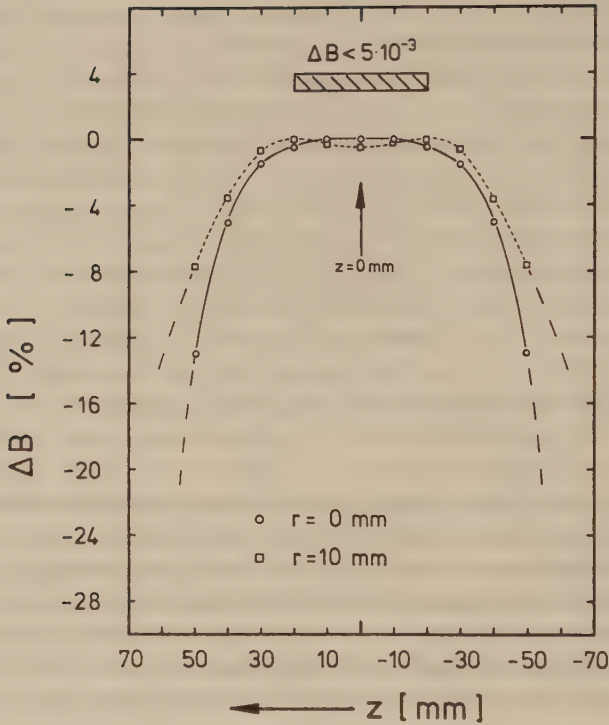


Abb. 3.6 : Radialabhängigkeit des axialen Profils der magnetischen Flußdichte. $\Delta B = B(z,r)/B(z=0,r=0) - 1$

Abbildung 3.6 zeigt das experimentell bestimmte relative Feldprofil des Magneten, das mit einer axialen Hallsonde und einem Bell 640 Incremental Gaussmeter ausgemessen wurde. Der Homogenitätsbereich über das Tiegelvolumen ist besser als 0.5 %. Der Nullpunkt der z -Achse in Abbildung 3.5, auf den alle weiteren Angaben bezüglich der z -Richtung normiert sind, wurde so gewählt, daß er in der Mitte des homogenen Feldbereichs von Abbildung 3.6 liegt.

Da aufgrund der kleinen Bohrung des Magneten von 50 mm Durchmesser für eine in-situ Messung des Magnetfelds kein

Platz vorhanden war, mußte es über die Stärke des Magnetstroms bestimmt werden. Diese wurde durch den Spannungsabfall über einem Präzisionswiderstand gemessen und auf die mittels Hallsonde zugeordnete Feldstärke eingeeicht. Die Genauigkeit der Feldbestimmung und damit auch die Reproduzierbarkeit ist besser als $5 \cdot 10^{-3}$. Dies führt zu einer relativen Ungenauigkeit der gemessenen Suszeptibilitätswerte von mindestens der gleichen Größe.

3.2.2. Heizsystem

Zum Heizsystem gehören das Heizelement in einem vakuumdichten und wassergekühlten Außenmantel, die Stromversorgung, die Temperaturmessung und das Vakuumsystem.

Das Heizelement, eine Sonderanfertigung der Firma Plansee, besteht aus zwei 2 mm dicken und 150 mm langen Wolfram-Halbschalen, an die zwei 0.5 mm dicke und 75 mm lange W-Elemente (aktive Heizzone) angeschweißt und am oberen Ende durch einen verschweißten W-Ring kurzgeschlossen sind. Abbildung 3.7 zeigt ausschnittsweise den Aufbau im Bereich der Heizzone. Das Heizelement wird gegen die wassergekühlte Edelstahlwand des Ofenraums durch mehrlagige, genoppte Tantal-Folien abgeschirmt, die um ein punktgeschweißtes Rohr aus gleichem Material aufgewickelt sind. An dessen oberem Ende ist eine Zentrierung aus Molybdän und Wolfram aufgesetzt, die eine Fixierung des Ofens in der Magnetachse und gleichzeitig die thermische Ausdehnung in Achsenrichtung gewährleistet. Das W-Element wird von zwei Kupfer-Schienen getragen, die durch Keramikdistanzhülsen gegeneinander isoliert sind und auch als Stromzuführung dienen. Sie sind am unteren Ende des Außenmantels in vakuumdichte und wassergekühlte Stromdurchführungen eingeschweißt, die von außen den Anschluß der Heizstromkabel ermöglichen. Problematisch war die Verbindungsstelle von Kupfer und Wolfram, die einen relativ hohen Übergangswiderstand hatte und erst durch Einfügen einer Platinfolie und Druckverschraubung einen zufriedenstellenden Kontakt ergab.

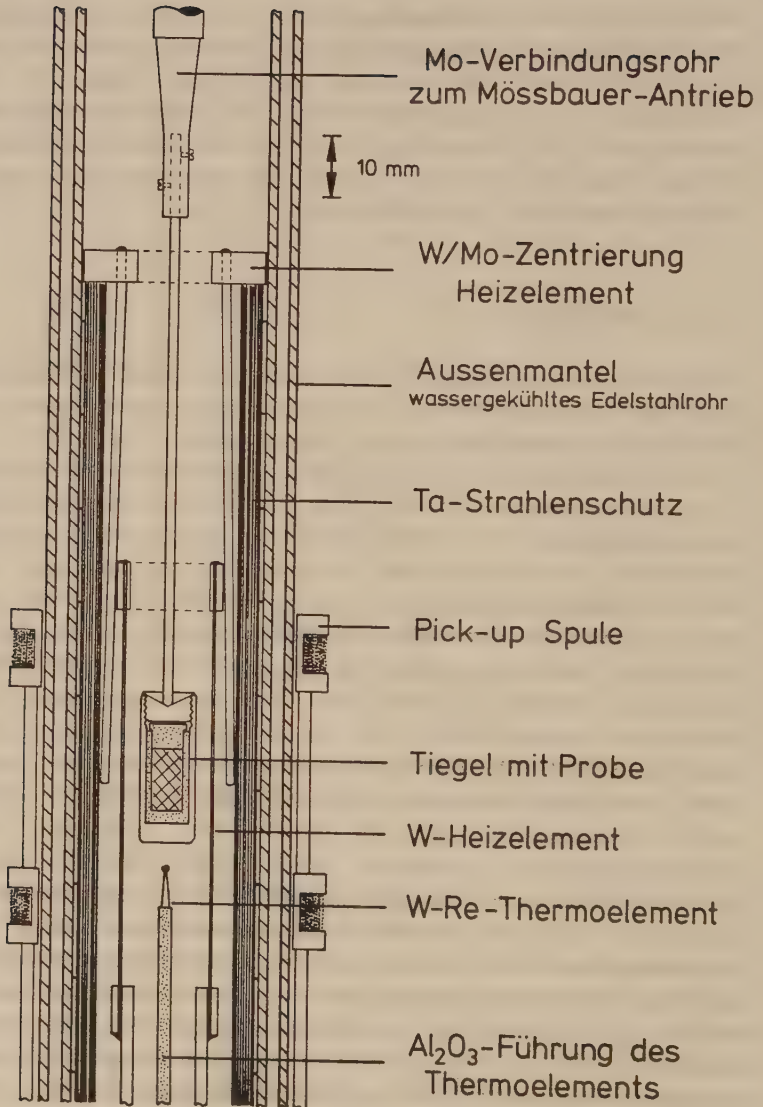


Abb. 3.7 : Ausschnittzeichnung des Ofens

Da das Heizelement niederohmig ausgelegt ist, werden hohe Ströme und kleine Spannungen benötigt. Eine zunächst eingesetzte Wechselstromversorgung bewirkte starke Vibrationen des Ofens bei eingeschaltetem Magnetfeld, obwohl Feldlinien und Stromfluß bis auf den kurzgeschlossenen Ring am oberen Ofenende nahezu parallel verlaufen. Noch störender war jedoch ein starkes Rauschen, das der Wechselstrom in der Pickup Spule induzierte und das auch durch zusätzliche Bandpaßfilterung nicht wesentlich reduziert werden konnte. Erst zwei in Master-Slave Schaltung betriebene und extern ansteuerbare geregelte Gleichstromnetzgeräte vom Typ HP 6260 B (maximale Ausgangsleistung 240 A bei 10 V) konnten Abhilfe schaffen. Generelle Nachteile von Gleichstromheizungen bei Messungen im Magnetfeld sind zum einen die auf das stromdurchflossene Heizelement wirkende Lorentzkraft, die bei den hier benutzten Strömen (zur Erreichung von 2200 K sind etwa 200 A notwendig) und einer Magnetflußdichte von beispielsweise 1 T ungefähr 5 N ausmacht. Dies wird von der eingesetzten Ofenzentrierung noch zufriedenstellend abgefangen. Zum anderen wirkt auf die Probe das zusätzliche Magnetfeld des Heizstroms, das allerdings aufgrund der geometrischen Anordnung bei dieser Apparatur (orthogonal zum externen Feld) nach Gleichung (3.8) und (3.5) keinen Beitrag zum Meßsignal liefern sollte. Der noch verbleibende Rauschanteil im Höchsttemperaturbereich war um einen Faktor 5 geringer als der Rauschbeitrag des Magnetfelds, so daß der Einsatz einer supraleitenden Feldspule einen Auflösungsgewinn von etwa dieser Größenordnung bringen würde.

Die Temperatur der Probe wird durch elektronenstrahlverschweißte und in ein Zweilochrohr aus gesintertem Al_2O_3 eingezogene Wolfram-Rhenium Thermoelemente der Legierungszusammensetzung W3Re/W25Re ca. 6 mm unterhalb des Tiegels gemessen. Das bei 1425 K und 1925 K pyrometrisch ausgemessene Temperaturprofil (Abb. 3.8) zeigt, daß Meßstelle und Probe im homogenen Bereich der Heizzone liegen. Der Anstieg der Temperatur am Kopf des Heizelements ist auf einen schlechten Übergangswiderstand am angeschweißten W-Ring zurückzuführen. Dieser Effekt trat bei einem neueren Element nicht mehr auf.

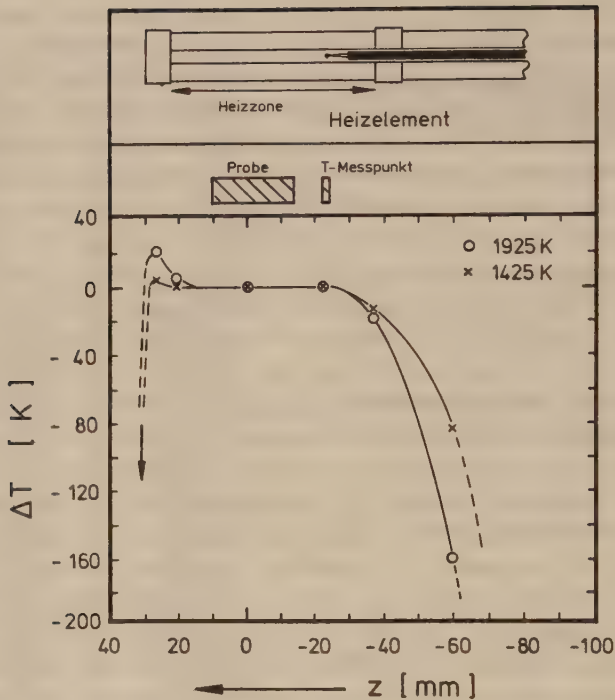


Abb. 3.8 : Axiales Temperaturprofil des Heizelements bei 1425 K und 1925 K. ΔT ist die Temperaturdifferenz zum T-Meßpunkt.

Entlang der W-Stromzuführungen ist schon einige Millimeter unterhalb der aktiven Heizzone eine starke Temperaturabnahme zu beobachten, die auf die gute Wirksamkeit des Strahlenschutzes und der Ofenkühlung zurückzuführen ist. Dies ist ebenfalls für die Stabilität der tiefer liegenden W-Cu-Kontaktstelle wichtig. Die gute thermische Isolierung wird auch durch eine Leistungsaufnahme von nur ca. 700 W bei 2200 K Ofentemperatur bestätigt.

Die Linearisierung der Thermospannung (1 mV/°C) erfolgt mit einem analogen Modul der Firma Paskovsky, München. Dabei

wird auch die Temperatur der Übergangsstelle von Ausgleichsleitung auf Kupferdraht kompensiert.

Voraussetzung für die Langzeitstabilität des W-Heizelements ist ein gutes Arbeitsvakuum, das nicht schlechter als 10^{-4} hPa sein sollte. Eine angeflanschte Öldiffusionspumpe mit Vorvakuumpumpstand kommt während des Heizbetriebs auf einen Wert von $4 \cdot 10^{-6}$ hPa. Die bisher erreichte Standzeit liegt bei ca. 1000 Betriebsstunden pro Ofen.

Das Heizsystem ist so dimensioniert, daß nach Einbau eines bereits vorhandenen Temperaturmeßkopfs aus Wolfram der meßbare Temperaturbereich bis 2500 K ausgedehnt werden kann.

3.2.3. Tiegel

Der hohe Dampfdruck von geschmolzenen T-Metallen - er beträgt für reines Eisen bei 2000 K ca. $6 \cdot 10^{-2}$ hPa (44) - und ihre starke Reaktivität mit vielen Tiegelmaterialien erforderte die Entwicklung eines komplexen Tiegelsystems. Abdampfendes Probenmaterial führt bei der hier benutzten Meßmethode nicht zu gravierenden Signaldriften wie bei magnetischen Waagen (45), mußte jedoch wegen der langen Meßzeiten so gut wie möglich reduziert werden. Deshalb wurde ein System aus zwei zylindrischen Tiegeln benutzt, von denen der äußere aus einem hochschmelzenden Metall besteht und mit einem Elektronenstrahl gasdicht verschweißt ist. Abbildung 3.9 zeigt einen Querschnitt des Tiegelaufbaus. Die Länge ohne den Befestigungsstab aus Molybdän beträgt 24 mm, der Durchmesser 9 mm. Bei Vorversuchen wurden fast doppelt so große Tiegel verwendet. Für die Probe steht ein Volumen von ca. 0.2 ml zur Verfügung, was etwa einem Gewicht von 1.5 g für die hier eingesetzten Materialien entspricht. Da deren thermische Ausdehnung berücksichtigt werden muß, war der typische Füllungsgrad ca. 90 Volumenprozent.

Für den Außentiegel erwies sich Molybdän als besonders geeignet. Es ist leicht zu bearbeiten und bis 2200 K gegen die eingesetzten Keramiktiegel resistent. Die Materialauswahl des direkt mit der Schmelze in Berührung kommenden In-

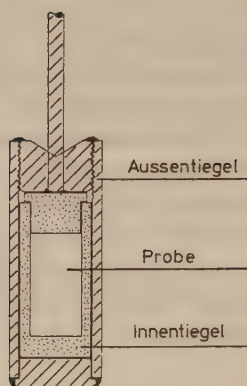


Abb. 3.9 : Querschnitt des Tiegelsystems

nentiegels hängt von der eingesetzten Probe ab. Eisen, Kobalt und deren Legierung sowie Kobalt-Bor Legierungen konnten mit gutem Ergebnis bis 2200 K in dichtgesinterten Sonderanfertigungen aus Al_2O_3 oder ZrO_2 der Firma Friedrichsfeld (Materialbezeichnung AL23 bzw. ZR23) vermessen werden. ZR23 läßt sich bis zu noch höheren Temperaturen verwenden, während 2200 K für AL23 eine absolute Obergrenze ist (46).

Legierungen von Kobalt mit Yttrium stellen einen Sonderfall dar, da letzteres zu einer chemischen Reduktion der Oxidkeramik führt. Proben mit sehr kleiner Y-Konzentration, etwa einige Atomprozent, konnten zufriedenstellend in AL23 und besser noch in ZR23 gehalten werden, zeigten aber nach mehreren Messungen bis zu 2100 K Reaktionsspuren. Für höhere Y-Konzentrationen lieferten Innentiegel aus reinstem Bornitrid (BN) mit Gewindedeckel bis 2000 K ein zufriedenstellendes und reproduzierbares Ergebnis. Bei großer Co-Konzentration kommt es jedoch bei hohen Temperaturen zu einer Borierung geschmolzener Proben, die zu nicht reproduzierbaren Signalverläufen führt.

3.2.4. EDV und Steuerung

Wegen der langen Meßzeiten, die beispielsweise für den Temperaturbereich von 1200 K bis 2200 K bei einer durchschnittlichen Heizrate von 2-3 K/min 10 bis 12 Stunden (plus Aufheiz- und Abkühlzeit zum und vom Startwert) betragen, wurde eine automatische Meßwerterfassung, Steuerung und Systemkontrolle mittels Kleincomputer Commodore CBM 8296-SK und entsprechenden Peripheriegeräten aufgebaut (Abb. 3.4). Die Analog/Digitalumwandlung erfolgt durch Digitalmultimeter der Firma Keithly über eine IEEE-Schnittstelle und durch ein von der institutszugehörigen Elektronikwerkstatt gebautes Interface in 16-bit Auflösung. Die gleiche Qualität weist auch die darin integrierte D/A-Wandlung zur Heizungsansteuerung auf. Das unter dem erweiterten Betriebssystem LOS-96 in BASIC programmierte Meß- und Steuerprogramm nimmt fünf Meßwerte von Temperatur und Magnetisierung pro Sekunde auf, die über 1-100 s gemittelt werden können (typ. 20 s). Gleichzeitig sind Heizraten von 1-20 K/min vorwählbar. Zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Probe und Thermoelement mußte unter 1600 K mit weniger als 3 K/min, darüber konnte mit bis zu 5 K/min geheizt werden. Eine Überwachung von Vakuum, Kühlung und Thermoelement, die der Lebensdauer des Heizelements zugute kommt, schaltet nach Rückkontrolle beim Überschreiten eines kritischen Werts die Heizung ab und gibt Alarm. Dadurch konnten bisher alle Messungen problemlos und fast vollautomatisch durchgeführt werden.

3.3. Eichung

Zur Umrechnung der gemessenen Spannung in Massenssuszeptibilitätswerte muß die Proportionalitätskonstante von Gleichung (3.10) bei konstantem Magnetfeld und Kenntnis von Probenmasse und Tiegelbeitrag geeicht werden. Die Bestimmung von k erfolgte mehrfach bei Raumtemperatur mit dem in der Literatur erwähnten Mohrschen Salz (30,46), dessen temperaturabhängige Suszeptibilität durch das Curie-Gesetz

$$\chi(T) = C/T \quad (3.11)$$

mit der Curie-Konstante $C = 1.167 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{K/kg}$ gegeben ist (47). Der Mo-Tiegel und das Leersignal (Befestigungsstab und Umgebung) mußten zuvor unter gleichen Bedingungen ausgemessen und vom Gesamtsignal abgezogen werden.

Die magnetische Suszeptibilität von Molybdän bei Raumtemperatur ist zwei bis zweieinhalb Größenordnungen kleiner als typische Werte der bei dieser Arbeit gemessenen Proben in der Schmelze, steigt aber bis 2200 K um ca. 25 % (48). Da die Masse des Außentiegels etwa zehnmal größer als die der Probe ist, konnte die Temperaturabhängigkeit des Mo-Signals nicht vernachlässigt werden. Abbildung 3.10 zeigt den geglätteten Suszeptibilitätsverlauf von Molybdän (M3N5). Die Messung erfolgte an einem 14 g schweren Voll-Tiegel von Raumtemperatur bis 2200 K. Die Übereinstimmung mit den nur bis ca. 2070 K bekannten Literaturwerten (49) ist im Rahmen der Meßauflösung gut. Die Meßwerte wurden durch ein Regressionspolynom angefitet. Dies dient bei der Auswertung von Probenmessungen zur Kompensation des Tiegelsignals.

Die diamagnetische Suszeptibilität der verwendeten Innentiegel-Materialien änderte sich bis 2200 K im Rahmen der Apparaturauflösung nicht und wurde deshalb als temperaturunabhängig angenommen. Die benutzten Werte stammen aus der Literatur und sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tiegelmaterial	$\chi(T_R) / 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$
Al_2O_3	- 4.559
ZrO_2	- 1.407
BN	- 4.398

Tabelle 3.1 : Magnetische Suszeptibilität der Innentiegel bei Raumtemperatur T_R (44,50)

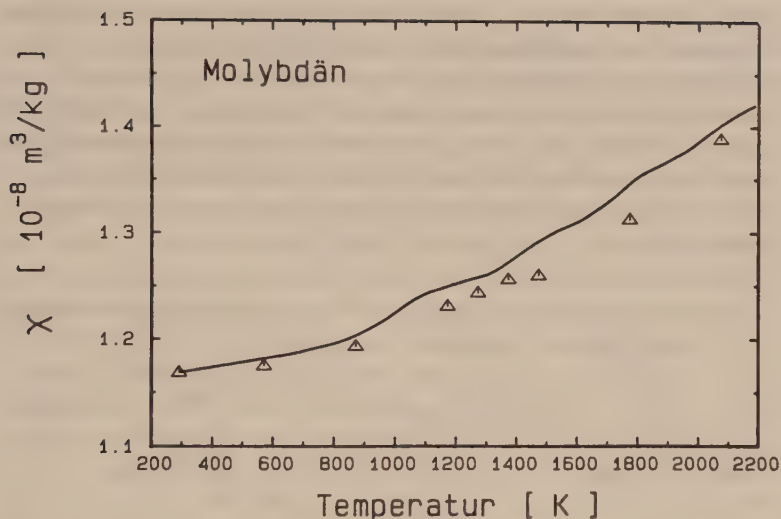


Abb 3.10 : Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Molybdän (Δ: (49))

Phasenübergang	Literaturwert / K	gemessener Wert / K
T_c	1043	1043±2
krz → kfz	1183	1182±2
kfz → krz	1664	1663±2
T_m	1809	1810±2

Tabelle 3.2 : Phasenumwandlungs-Temperaturen von reinem Fe ; Literaturwerte (51,52,53) und gemessene Werte (kfz : kubisch-flächenzentriert, krz : kubisch-raumzentriert)

Die Eichung des Absolutwerts der Suszeptibilität bei hohen Temperaturen erfolgte durch Messung einer reinen Fe-Probe, deren Temperaturabhängigkeit bis 2000 K von verschiedenen Autoren bestimmt worden ist (51,54,55). Gleichzeitig kann dies zur Überprüfung der Genauigkeit der Temperaturmes-

sung benutzt werden. Das ist wegen der genauen bekannten sprunghaften Änderungen der Suszeptibilität bei den strukturellen Phasenübergängen des Fe sehr genau möglich.

Wie Abbildung 3.11 und Tabelle 3.2 zeigen, stimmen die Literaturwerte gut mit den Werten der gemessenen Kurve überein. Zur Kontrolle wurde während des Meßbetriebs im Abstand von 15 bis 20 Messungen eine Eichmessung mit reinem Fe durchgeführt.

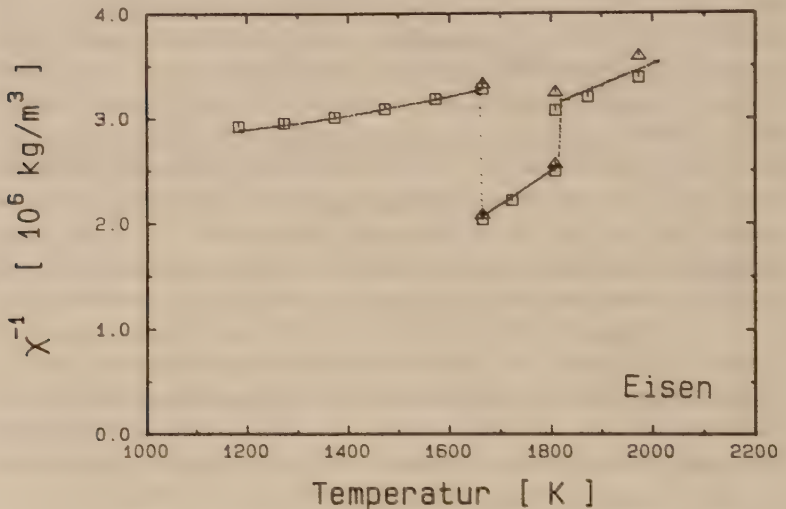


Abb 3.11 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von Eisen beim Aufheizen (□: (41), Δ: (55))

Die Genauigkeit der Absolutwertbestimmung des zuvor beschriebenen Hochtemperatur-Magnetometers beträgt ± 2 K für die Temperatur und etwa 2 % für die magnetische Suszeptibilität über den Temperaturbereich von 1000 bis 2200 K. Das Zustandekommen dieser Werte wird im folgenden erläutert.

Bei der Temperaturmessung liefern Thermoelement und Linearisierungselektronik einen auf 0.1 K aufgelösten Wert.

Da die Temperatur-Spannungs-Kennlinie der Thermoelemente je nach Fertigungstoleranzen von der Normkennlinie abweicht, ist die Genauigkeit der Temperatur hauptsächlich von der Anpassung der gemessenen Thermospannung an die Standardwerte des Linearisierungsmoduls bestimmt. Dies erfolgt mittels Regressionspolynom bei der Computer-Auswertung mit einem Fehler von ± 1 K. Zu große Heizraten im Zusammenhang mit einer stark temperaturabhängigen Suszeptibilität können außerdem zu einem Voreilen der Temperatur des Thermoelements gegenüber der Probe führen, was sich in einer Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve bemerkbar machen sollte.

Die Auflösungsgrenze der magnetischen Suszeptibilität (gemessen wird die Massensuszeptibilität) für eine 1 g schwere Probe bei einer Magnetflußdichte von 0.1 T liegt bei $\Delta\chi = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{kg}$. Das entspricht einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$ über den meßbaren Temperaturbereich. Die Genauigkeit der Suszeptibilität hängt wesentlich von den Fehlern des Magnetfelds, der Eichung und der Kompensation von nicht probenspezifischen Signalbeiträgen ab. Diese können bei sorgfältiger Durchführung der Messungen aber auf 1 % reduziert werden. Hinzu kommen allerdings noch Ungenauigkeiten beim Einwiegen von Probe und Tiegel sowie bei der Justierung der Probenposition. Außerdem kann bei unzureichender Kühlung des Magneten eine thermische Drift der Induktionsspannung auftreten.

3.4 Ablauf der Messungen

Nach dem Einbau und präziser Justierung des Probentiegels im W-Ofen wird die Ofenkammer evakuiert, wobei das Arbeitsvakuum von $4 \cdot 10^{-6} \text{ hPa}$ schon nach ca. 2 h erreichbar ist. Die Messung an jeder Probe bestand aus mehreren Temperaturzyklen. Nach Erreichen einer vorgewählten maximalen Temperatur und nach einer Haltezeit von ca. 30 s erfolgte das Abkühlen mit dem gleichen Betrag der Temperaturrate wie beim Aufheizen. Die über vorgegebene Zeitintervalle von typischerweise 20 s gemittelten Werte von Induktions- und Thermospannung

werden vom Computer mit einer Datendichte von etwa einem Datenpaar pro Kelvin auf Diskette abgespeichert. Diese quasikontinuierliche Datenerfassung erbringt zwar sehr große Datenmengen pro Messung, ist aber erforderlich, um schnelle Änderungen der Induktionsspannung mit der Temperatur genau zu erfassen. Mit dem Rekaleszenzeffekt beim Erstarren nach großer Unterkühlung ist ein kurzzeitiges Absinken der Magnetisierung verbunden, womit auch die Erstarrungstemperatur sehr genau bestimmt werden kann.

Die computerunterstützte Auswertung der Meßdaten beinhaltet neben dem Aussortieren von Störungen und Kompensation aller nicht probenspezifischen Signalbeiträge die Umrechnung in Massensuszeptibilitätswerte. Die molare Suszeptibilität wird dann durch Multiplikation mit dem Atomgewicht erhalten; bei Legierungen wird dazu der konzentrationsgewichtete Mittelwert der Komponenten benutzt.

Die Meßwerte werden als inverse Suszeptibilität in Funktion der absoluten Temperatur ausgedruckt. Die Curie-Konstante C und paramagnetische Curie-Temperatur Θ können dann aus der Steigung der Tangenten über lineare Temperaturbereiche bzw. durch Extrapolation auf $\chi^{-1} = 0$ bestimmt werden.

Bei sehr schwachen Signalen nahe der Auflösungsgrenze, (z.B. Molybdän in Abb. 3.10), wurde eine gleitende Mittelung mit einer Gaussverteilung durchgeführt. Dies dämpft starke Fluktuationen der Meßwerte auf einen Mittelwert ab.

4. Probenpräparation

Die Präparation der Proben bestand aus den Arbeitsgängen Legieren der reinen Ausgangsmaterialien, Eintiegeln und Anlassen. Direkt vor und nach den Messungen wurden die Proben metallographischen und Element-spezifischen Analysen im Rasterelektronenmikroskop (REM) in Bezug auf Stöchiometrie und Verunreinigungen unterworfen.

Reines Eisen (Fe: M4N85) und Kobalt (Co: M4N8) wurden in Stabform von Johnson Matthey Chemicals, reines Yttrium (Y: M3N) in Form kleiner Brocken von der Fa. Rare Earth Products mit den in Tabelle 4.1 von den Herstellern angegebenen Reinheiten bezogen. Zum Vergleich wurde auch eine Co-Probe (M4N8, T4N) benutzt, für die von der Fa. Ventron folgende nicht-metallische Verunreinigungen angegeben waren : C 5.5, O 11, N .24, P <.1, S 1.3, Cl .27 (in Gewichts-ppm).

	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ag	La	Gd	Er
Fe		<1	<1	<1	<1	-			2	1	<1			
Co		<1	<1	7	<1	<1		2	-	<1	<1			
Y	10			50	3	1	1	50		7		300	200	50

Tabelle 4.1 : Spurenverunreinigungen in Fe, Co und Y nach Herstellerangaben (in Gewichts-ppm)

	C	N	Al	Si	P	S	Mn
Co _{.91} Fe _{.09}	30	25	52	10	20	10	50

Tabelle 4.2 : Spurenverunreinigungen in Co_{.91}Fe_{.09} (Angaben in Gewichts-ppm)

Polykristallines Bor (B: M2N8) lag von der Fa. Merck vor. Die Probe Co_{.91}Fe_{.09} wurde freundlicherweise von Prof. Dr. W. Pepperhoff, Universität Duisburg zur Verfügung gestellt.

Die zugehörigen Werte einer chemischen Verunreinigungsanalyse sind der Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Zum Legieren der binären Proben der Systeme Co-Y und Co-B wurden die Massenanteile der reinen Komponenten, entsprechend der gewünschten Konzentration, in einem Lichtbogenofen unter Reinst-Argon-Atmosphäre auf einer wassergekühlten Cu-Unterlage aufgeschmolzen und zur Homogenisierung einige Minuten in der Schmelze gehalten. Es wurden nur solche Proben weiterverwendet, die weniger als 0.1 % Gewichtsverlust aufwiesen. Die nominelle Reinheit der so präparierten Legierungen war immer besser als M3N8.

Zur genauen Bestimmung der Konzentration wurden Energie-(EDX) oder Wellenlänge-dispersive (WDX) Analysen mit dem REM durchgeführt, die auf etwa 0.2 Atomprozent genau sind. Innerhalb der Auflösungsgrenze des REM, die im Mittel bei 50 ppm liegt, enthalten die Proben auch nach mehrmaligem Aufheizen in den schmelzflüssigen Bereich keine Verunreinigung, insbesondere nicht vom Tiegelmateriale. Auch nach langen Messungen bei sehr hohen Temperaturen zeigten die aus aufgeschnittenen Tiegeln entnommenen Proben eine metallisch glänzende Oberfläche ohne jede Spur einer Reaktion mit dem oxidischen Tiegelmateriale.

Da die Proben wegen ihrer Härte und Sprödigkeit schwer mechanisch zu bearbeiten sind, wurden die Schmelzreguli nach Aufschmelzen im Lichtbogenofen durch Unterdruck in eine wassergekühlte Cu-Kokille (Zylinderform) eingezogen, so daß die Proben problemlos in die Tiegel eingepaßt werden konnten.

Die Präparation wurde abgeschlossen mit der Homogenisierung der Proben und der Dichtheitsprüfung der Tiegel im Vakuumrezipienten eines Hochfrequenzofens für ca. 30 Minuten einige 100 K oberhalb der Liquidus-Temperatur. Kompliziert erstarrende Proben mußten zur Einstellung des Konzentrationsgleichgewichts für einige Stunden knapp unterhalb der Solidus-Temperatur gehalten werden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist die Prüfung der Tiegel auf Dichtheit wichtig, denn während der Messung bei hohen Temperaturen austretende T-Metalle zerstören sofort durch Legieren den heißen W-Ofen.

5. Ergebnisse

Neben der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Co-B und Co-Y Legierungen wurde auch die von reinem Co und zum Vergleich von reinem Fe sowie der Legierung $\text{Co}_{.91}\text{Fe}_{.09}$ gemessen.

5.1. Eisen, Kobalt und deren Legierung

Die magnetische Suszeptibilität von geschmolzenen ferromagnetischen 3d-Übergangsmetallen und deren Legierungen sind bisher nur von wenigen Autoren (30,45,46,51), letztere im wesentlichen von Nakagawa, gemessen worden (56,57). Der Temperaturbereich beschränkt sich meist auf den kristallinen Zustand bis einige hundert Kelvin oberhalb der ferromagnetischen Curie-Temperatur, manchmal auch in die Schmelze hinein bis zu ca. 2000 K. In neuerer Zeit sind an reinem Fe Messungen bis 2150 K gemacht worden (55). Die Absolutwerte der Suszeptibilität von Fe bis 1900 K sind gut bekannt. Messungen am reinen Co weichen allerdings im geschmolzenen Zustand bis zu 12 % voneinander ab, zeigen aber stets Curie-Weiss Verhalten. Interessant ist die Legierung von Co mit ca. 10 at% Fe, da hier die kubisch-flächenzentrierte (kfz) Phase von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt stabil ist (Abb. 5.1). Die ferromagnetische Curie-Temperatur des Co sinkt fast linear mit der Fe-Konzentration, während das magnetische Moment der Slater-Pauling Kurve entsprechend ansteigt (52). Der höchste Wert wird bei einer kubisch-raumzentrierten (krz) Legierung mit ungefähr 70 at% Fe erreicht.

Strukturanalysen mit Röntgenstrahlen an geschmolzenem Co haben gezeigt, daß direkt oberhalb des Schmelzpunkts eine Deformation des zweiten Maximums des Strukturfaktors $S(k)$ (Abb. 5.2) mit einem intensiven Debye-Reflex der kristallinen kfz-Phase übereinstimmt (59). Dies kann als Hinweis auf eine metastabile kristallähnliche Nahordnung direkt oberhalb T_m gewertet werden. In Abbildung 5.3 ist die aus den Streuexperimenten abgeleitete Temperaturabhängigkeit von drei die

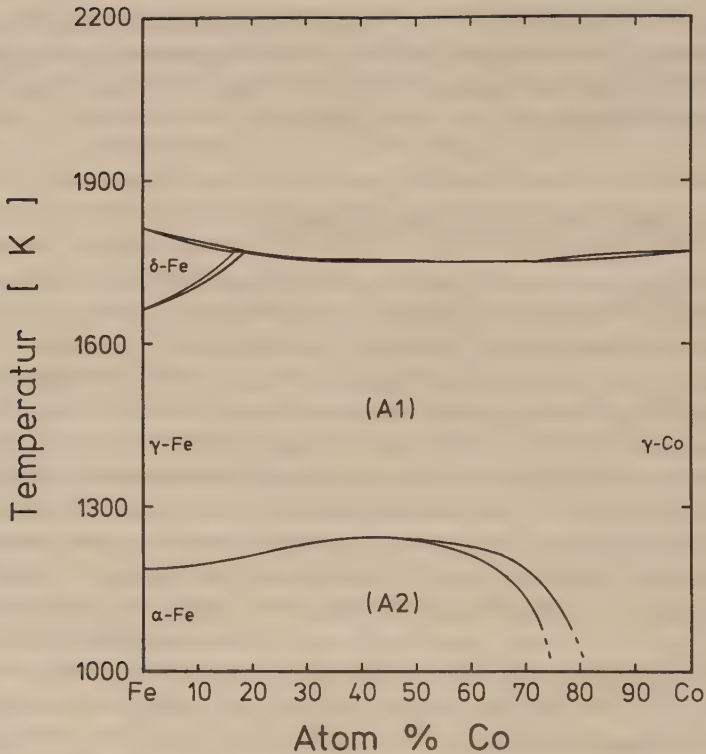


Abb. 5.1 : Zustandsdiagramm von Fe-Co (nach [58])

Nahordnung charakterisierenden Parametern dargestellt. Der nächste Nachbar-Abstand d_N wurde aus der Lage des ersten Maximums der radialen Verteilungsfunktion (RVF), die Koordinationszahl Z aus der Fläche unter diesem Maximum nach zwei üblicherweise benutzten Methoden bestimmt. Davon ist eine asymmetrische Auswertung (Z_{asym}) für den flüssigen Zustand physikalisch relevanter, da dem nicht symmetrischen Radial-

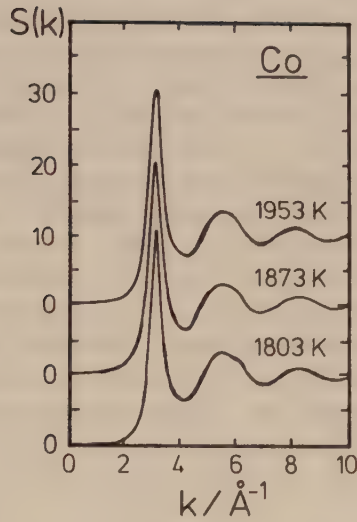


Abb. 5.2 : Strukturfaktor $S(k)$ von geschmolzenem Co (59)

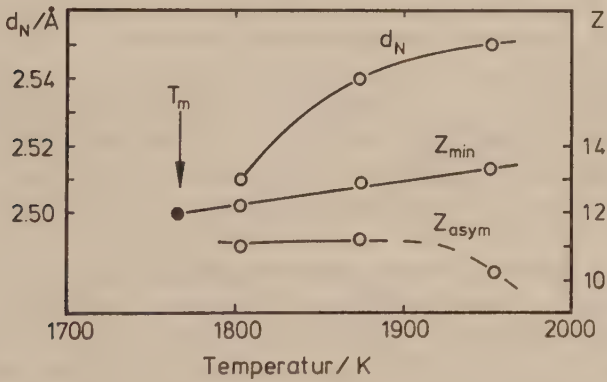


Abb. 5.3 : Interatomarer Abstand d_N und Koordinationszahl Z (siehe Text) von geschmolzenem Co als Funktion der Temperatur (nach (59))

anteil des Bindungspotentials Rechnung getragen wird (60) und somit alle unmittelbar direkt benachbarten Atome berücksichtigt werden. Bei einer Integration bis zum ersten Minimum der RVF ($Z_{\min}$) wird zwangsläufig eine größere Nachbarkoordination ermittelt. Wie aus Abbildung 5.3 hervorgeht, nimmt der nächste Nachbar-Abstand in der Schmelze mit steigender Temperatur zu, was auch zu dem bekannten negativen Temperaturkoeffizienten der Dichte paßt (61). Dadurch wird das Volumen der ersten Koordinationssphäre größer, was zu einer stetigen Zunahme der Koordinationszahl $Z_{\min}$ ausgehend von $Z = 12$ für den kfz-Zustand führt. Die direkte Nachbarkoordination ist allerdings nach den Streuexperimenten kleiner als im kristallinen Zustand. Ein Grund dafür sollte die transiente Atomanordnung in der Schmelze sein, die wegen der hohen Beweglichkeit der Atome mehr Volumen pro Einzelatom benötigt.

5.1.1. Eisen

Die magnetische Suszeptibilität von 4 Fe-Proben wurde jeweils mehrfach mit Heizraten von 1-3 K/min bis maximal 2170 K in Tiegel aus AL23 oder ZR23 und Molybdänmantel gemessen. Die Probenmassen betrugen dabei ca. 1.3 bis 3 g.

Abbildung 5.4 zeigt ein typisches Ergebnis der inversen Suszeptibilität von reinem Fe beim Aufheizen und Abkühlen. Bei den bekannten strukturellen Phasenübergängen und am Schmelzpunkt treten scharfe sprunghafte Änderungen auf. Sowohl in der krz-Hochtemperaturphase von 1663 K bis 1810 K als auch in der Schmelze (Schmelzpunkt $T_m = 1810 \pm 2$ K) bis 2170 K (bisher höchste gemessene Temperatur) folgt die magnetische Suszeptibilität dem CW-Gesetz. Die daraus abgeleiteten magnetischen Parameter der Schmelze sind Curie-Konstante $C = 4.96 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{K/kg}$, das entspricht einem effektiven magnetischen Moment $p_{\text{eff}} = 4.20 \pm 0.02 \mu_B/\text{Atom}$, und Curie-Temperatur $\theta = 250 \pm 25$ K. Die Übereinstimmung mit Literaturangaben ist gut ($p_{\text{eff}} = 4.2 \mu_B/\text{Atom}$, $\theta = 190$ K (55)). Der Unterschied in der paramagnetischen Curie-Temperatur kann an

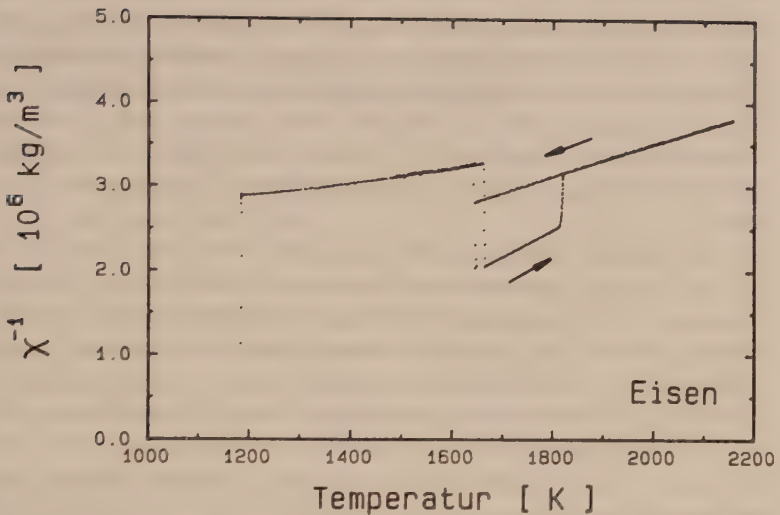


Abb. 5.4 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von reinem Fe

der Ungenauigkeit der Extrapolation auf $\chi^{-1} = 0$ liegen. Dies trifft besonders bei einer flachen Steigung der inversen Suszeptibilität zu. Da bei den hier vorgestellten Messungen ein Temperaturbereich von mehr als 500 K für die Extrapolation zur Verfügung stand, konnte die Curie-Temperatur besonders genau bestimmt werden.

Beim Aufschmelzen sinkt die Suszeptibilität von Fe in einem Intervall von einigen Kelvin um 20 % gegenüber dem Wert der krz-Hochtemperaturphase. Beim Erstarren aus der Schmelze ist eine deutliche Unterkühlung zu beobachten, die maximale Werte bis zu 260 K erreicht. Das entspricht einer relativen Unterkühlung $\Delta T/T_m = 0.14$.

Da beim Erstarren die Suszeptibilität (Abb. 5.4) zunächst zunimmt, wird vermutet, daß die zuerst kristallisierende

Phase kubisch-raumzentrierte Struktur besitzt, selbst wenn die Temperatur der Schmelze den Existenzbereich der krz-Hochtemperaturphase unterschritten hat (Abb. 5.4). Wegen der auf ca. 200 ms begrenzten zeitlichen Auflösung der Meßapparatur und des starken Rekaleszenzeffekts beim Erstarren, der die Probertemperatur in weniger als 10 ms fast bis zum Schmelzpunkt hochtreibt (26), kann diese Frage aus Suszeptibilitätsmessungen allein nicht zuverlässig entschieden werden.

Aus einem Literaturüberblick kam Abdel-Aziz 1981 zu dem Schluß, daß in geschmolzenem Fe bei ca. 1940 K eine Gefügeänderung zu einer dichteren Packung stattfinden sollte (62). Dabei stützte er sich im wesentlichen auf die von Samarin beobachteten Unregelmäßigkeiten der magnetischen Suszeptibilität ca. 100 K oberhalb des Schmelzpunkts, die dieser mit einer Koordinationsänderung von krz- zu kfz-ähnlicher Nahordnung gedeutet hat (30). Neuere Strukturfaktor-Bestimmungen am geschmolzenen Fe mit Neutronen- und Röntgenstreuung geben aber, wenn überhaupt, dann nur geringe Hinweise auf strukturelle Änderungen in diesem Temperaturbereich (59,63).

Die bei dieser Arbeit mehrfach über bis zu 500 K im flüssigen Zustand durchgeführten Suszeptibilitätsmessungen waren vollständig reproduzierbar und zeigten keinerlei Abweichungen vom CW-Gesetz, die als Koordinationsänderung gedeutet werden könnten. Dieses Resultat ist auch unabhängig vom verwendeten Tiegelmaterial. Bei einer relativ geringen Heizrate von nur 2 K/min befand sich die Schmelze stets in einem Gleichgewichtszustand, so daß sich die Suszeptibilität bei konstanter Temperatur zeitlich nicht änderte. Übrigens gaben auch tiegelfreie Dichtebestimmungen bis 2500 K mit einem Levitationsverfahren keinen Hinweis auf eine Strukturänderung in der Fe-Schmelze (61).

5.1.2. Kobalt und $\text{Co}_{.91}\text{Fe}_{.09}$

Die magnetische Suszeptibilität von 6 reinen Co-Proben (Tab. 5.1) wurde bis 2200 K, die von $\text{Co}_{.91}\text{Fe}_{.09}$ ($m = 1.427 \text{ g}$) in der Tiegelkombination AL23/Mo bis maximal 2130 K gemessen.

Probe	Masse / g	Tiegel
P20	3.104	AL23/Mo
P30	1.649	AL23/Mo
P38	1.568	AL23/Mo
P42	1.533	ZR23/Mo
P47	1.497	AL23/Mo
P61	1.522	ZR23/Mo

Tabelle 5.1 : Zusammenstellung der Co-Proben

Temperatur	$\chi / 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$		
1573 K (S)	1.998 (51)	1.948 (45)	1.870
$T_m = 1765 \text{ K}$ (S)	0.748 (51)	0.743 (45)	0.741
$T_m = 1765 \text{ K}$ (L)	0.683 (51)	0.703 (45)	0.700
1873 K (L)	0.506 (51)	0.530 (45)	0.525

Tabelle 5.2 : Suszeptibilitätswerte von Co im festen (S) und flüssigen (L) Zustand (Urbain et al. (51), Müller (45) und eigene Messungen)

Abbildung 5.5 zeigt ein für reines Co typisches Ergebnis für den bisher aus der Literatur bekannten Temperaturbereich. In Tabelle 5.2 werden bekannte Suszeptibilitätswerte für drei charakteristische Temperaturen mit den eigenen Ergebnissen verglichen.

Die bei dieser Arbeit oberhalb des Schmelzpunkts gemessenen Werte liegen zwischen den Literaturwerten. Die Unter-

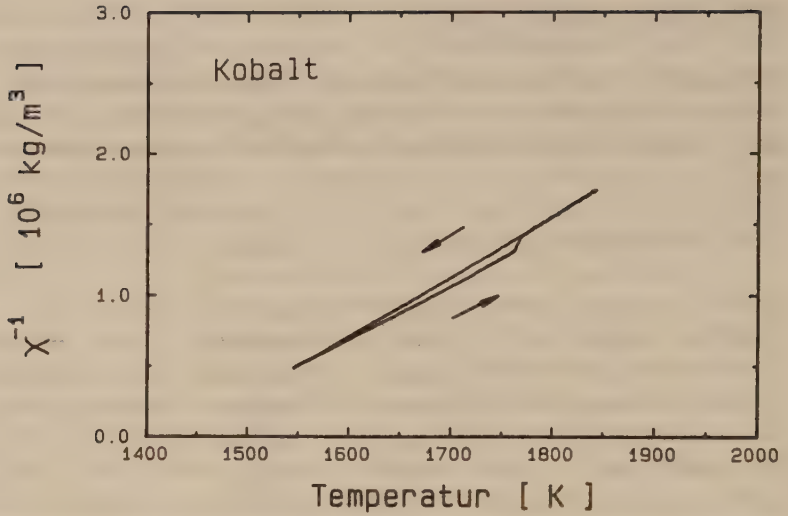


Abb. 5.5 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von reinem Co

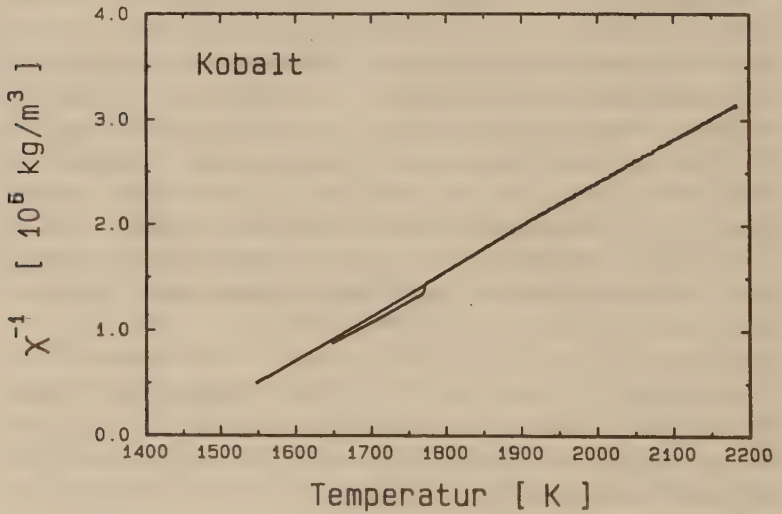


Abb. 5.6 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von reinem Co

schiede im Kristall beruhen auf magnetischen Korrelationen, die in kleinen magnetisierenden Feldern dicht oberhalb der Curie-Temperatur ($T_C = 1385 \pm 2$ K) besonders groß sind.

Abbildung 5.6 zeigt eine typische Suszeptibilitätskurve des geschmolzenen Co über den bekannten Temperaturbereich hinaus. Das Absinken von der Suszeptibilität am Schmelzpunkt ($T_m = 1765 \pm 2$ K) um 6 % ist nur dann so scharf zu beobachten, wenn so langsam aufgeheizt wird, daß das Aufschmelzen nahezu isotherm abläuft. Bei der üblichen Heizrate von 2 K/min bleibt χ direkt oberhalb von T_m über einige Kelvin konstant und sinkt dann auf die CW-Kurve des flüssigen Zustands ab. Dieses Verhalten könnte auf die nur strahlungsgekoppelte Temperaturmessung zurückgeführt werden, da beim Aufschmelzprozeß die Meßtemperatur der konstanten Proben temperatur vorausseilt. Es ist noch ausgeprägter bei der Legierung $\text{Co}_{.91}\text{Fe}_{.09}$ zu beobachten, aber nicht beim reinen Fe.

T-Bereich	$C / \text{m}^3 \text{K/kg}$	θ / K	$p_{\text{eff}} / \mu_B/\text{Atom}$
$T < T_m$	2.55 ± 0.01	1428 ± 5	3.09
$T_m < T < T^{**}$	2.31 ± 0.01	1438 ± 5	2.95
$T^{**} < T$	2.48 ± 0.02	1404 ± 10	3.05

Tabelle 5.3 : CW-Parameter von Co ($T_m = 1765$ K, $T^{**} = 1933$ K)

Sowohl beim reinen Co als auch beim $\text{Co}_{.91}\text{Fe}_{.09}$ (Abb. 5.7) folgt die magnetische Suszeptibilität im kristallinen und geschmolzenen Zustand dem CW-Gesetz.

Überraschend ist der scharfe Knick in der CW-Geraden der Co-Schmelze bei $T^{**} = 1933 \pm 10$ K, der auf eine Änderung der das magnetische Moment bestimmenden atomaren Nahordnung hinweist. Beim Zulegieren von ca. 9 at% Fe sinkt T^{**} um 30 K ab. Oberhalb und unterhalb von T^{**} folgt $\chi(T)$ sehr genau dem CW-Gesetz. Die CW-Parameter für reines Co sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Sie stimmen im kristallinen Zustand und oberhalb des Schmelzpunkts, aber unterhalb T^{**} gut mit

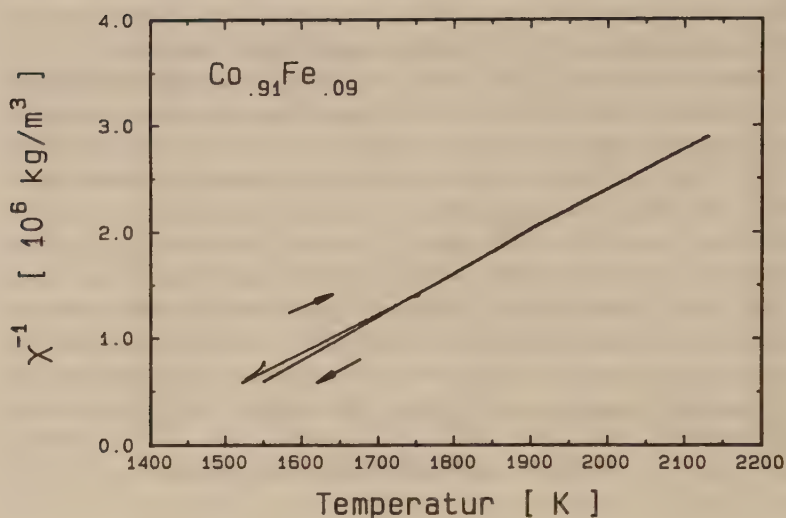


Abb. 5.7 : Magnetische Suszeptibilität von $\text{Co}_{.91}\text{Fe}_{.09}$

T-Bereich	$C / \text{m}^3 \text{K/kg}$	Θ / K	$p_{\text{eff}} / \mu_B/\text{Atom}$
$T < T_m$	2.79 ± 0.01	1360 ± 10	3.23
$T_m < T < T^{**}$	2.41 ± 0.01	1413 ± 10	3.00
$T^{**} < T$	2.67 ± 0.02	1353 ± 20	3.16

Tabelle 5.4 : CW-Parameter von $\text{Co}_{.91}\text{Fe}_{.09}$ ($T_m = 1748 \text{ K}$, $T^{**} = 1903 \text{ K}$)

dem Mittelwert aus Literaturangaben überein (45,51,54). Für $T > T^{**}$ sind bisher keine Messungen aus der Literatur bekannt. Die in Tabelle 5.4 zusammengestellten CW-Parameter der Legierung $\text{Co}_{.91}\text{Fe}_{.09}$ ($T_m = 1748 \pm 2 \text{ K}$) ändern sich bei T^{**} stärker als die des reinen Co.

Dieses Verhalten von $\chi(T)$ trat sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen vollständig reproduzierbar immer bei der gleichen Temperatur T^{**} auf. Es wird auch nicht durch Reaktion der Schmelze mit dem Tiegelmateriale verursacht, denn es zeigen sich keine Änderungen mit der Art des Tiegelmateriale und der Anzahl der Messungen an der gleichen Probe. Auch im REM wurden nach Beendigung der Meßreihen keinerlei Reste vom Tiegelmateriale in der Probe gefunden. Bei einer Oxidation des Co durch Reaktion mit den Oxidtiegeln werden keine reversiblen, sondern nur irreversible Änderungen der Suszeptibilität erwartet [64]. Auch sollte dann eine Verschiebung der Schmelztemperatur beobachtbar sein. Bei diesem Effekt, der beispielsweise bei der Legierung $\text{Fe}_{.50}\text{Ni}_{.50}$ (gleiche d-Elektronenzahl wie Co) nicht auftritt [65], muß es sich also um eine intrinsische Eigenschaft des Kobalt handeln.

Interessant ist auch, daß bei den eigenen Co-Messungen weder Curie-Konstante noch paramagnetische Curie-Temperatur im kristallinen und geschmolzenen Zustand so identisch sind, wie vielfach in der Literatur beschrieben wird [51,54]. Der Unterschied beträgt $\Delta C = 4.5 \%$ bzw. $\Delta \theta = 1 \%$ was im Rahmen der Meßgenauigkeit gut aufgelöst werden kann.

5.1.3. Unterkühlen der Co-Schmelzen

Das Unterkühlungsverhalten wurde als Funktion von maximaler Heiztemperatur, Probenmasse und Tiegelmateriale mittels magnetischer Suszeptibilität untersucht.

Beim langsamen Abkühlen der Schmelze mit ca. 2 K/min wird eine maximale Unterkühlung von 300 K, das entspricht einer relativen Unterkühlung von 0.17, beobachtet. Dies liegt nahe an dem durch Volumenseparation erreichten Wert von 330 K ($\Delta T/T_m = 0.19$) [26] und scheint ungewöhnlich hoch für das Erstarren der Schmelze in Tiegeln, wo heterogene Keimbildung von den Tiegelwänden her erwartet wird [66].

Bisher wurden Unterkühlungen von Co-Schmelzen in offenen Oxidkeramik-Tiegeln unter Argon-Atmosphäre (ca. 100 hPa) bis zu 170 K gefunden [46]. Die größten relativen Unterkühlungen

für die ferromagnetischen 3d-Metalle der Fe-Gruppe von 0.28 wurden durch tiegelfreies Arbeiten erreicht (26), wo heterogene Keimbildung von einer Tiegelwand ausgeschlossen ist. Dabei liegt der Wert von Co mit 0.17 niedriger, was nur mit dem Einsetzen der ferromagnetischen Ordnung bei einer relativ hohen Curie-Temperatur zusammenhängen kann. Die bisher größte relative Unterkühlung überhaupt wurde am Gallium mit 0.58 gemessen (26).

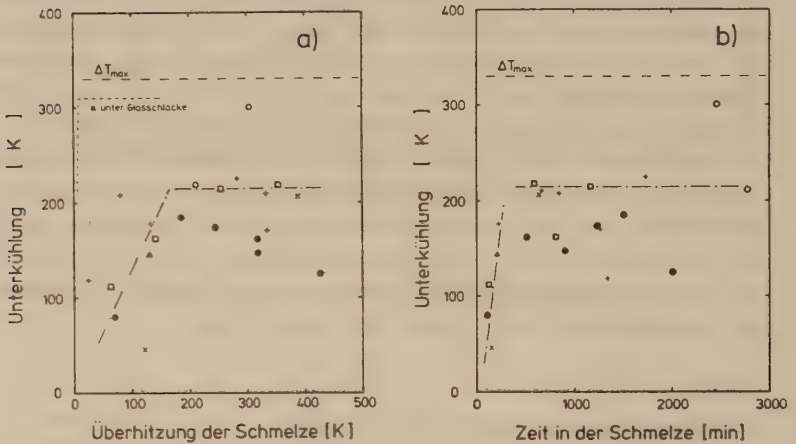


Abb. 5.8 : Unterkühlung von Co-Schmelzen (●: P20, ○: P38, □: P30, △: P47, ×: P42, +: P61)

a) als Funktion der Überhitzung der Schmelze

b) als Funktion der Gesamtzeit einer Probe im geschmolzenen Zustand

$\Delta T_{max} = 330$ K, maximale bekannte Unterkühlung der Co-Schmelze durch Volumenseparation (26)

* : Unterkühlung unter Glasschlacke (67)

In Abbildung 5.8.a ist die Unterkühlung von Co-Schmelzen als Funktion der Überhitzung der Schmelze, d. h. der maximal erreichten Heiztemperatur dargestellt. Zum Vergleich sind Ergebnisse vom Aufschmelzen unter Glasschlacke eingezeichnet (67). Interessant ist, daß die Unterkühlung bei einer Überhitzung von ca. 180 K über den Schmelzpunkt konstant wird, was ungefähr mit der Temperatur T^{**} zusammenfällt, wo der Knick in der $1/\chi$ -Kurve auftrat. Dieser Effekt ist jedoch beim Aufheizen und Abkühlen völlig reversibel, so daß ein Zusammenhang mit der Unterkühlung schwer zu verstehen ist.

In Abbildung 5.8.b sind die beobachteten Unterkühlungstemperaturen als Funktion der Gesamtzeit aufgetragen, während der eine Probe im geschmolzenen Zustand war. Diese berechnet sich pro Messung aus der Zeitspanne zwischen Aufschmelzen und Erstarren und wird in chronologischer Reihenfolge der Messungen aufsummiert. Die Unterkühlung steigt nun zunächst bis ca. 250 min und sättigt dann mit einem Wert von 220 K. Ein ähnliches Verhalten wurde schon beim berührungslosen Aufschmelzen von Co mit der Levitationsmethode und unter Glasschlacke beobachtet und als Auflösung von Oxiden gedeutet, die eine heterogene Keimbildung induzieren (26,67). Wenn die Wirksamkeit dieser Keime durch Zuführen von Wasserstoff, bzw. durch Umhüllen der Schmelze mit amorphem Glas reduziert wurde, stellte sich ein von der Zeit und der Überhitzungstemperatur unabhängiges Verhalten ein.

Damit läßt sich die Zeitabhängigkeit der Unterkühlung nach Abbildung 5.8.b wie folgt deuten. Im Anstiegsbereich werden keimbildungsfördernde Stoffe, wie z. B. Co-Oxide, die bei der Präparation eingeschleust wurden, durch Reaktion mit den stabileren Oxiden des Tiegels reduziert. Die Menge des so reagierenden Co-Oxids muß sehr gering sein, denn es konnten keinerlei Spuren von den blauen Co-Al-Doppeloxyden an dem weißen Al_2O_3 -Tiegelmaterial beobachtet werden. Die Sättigung bei 220 K wird offensichtlich durch heterogene Keimbildung an der Tiegelwand verursacht, d. h. sie sollte dann abhängig vom eingesetzten Tiegelmaterial sein (+, X: ZR23; O, □, △: AL23). Das wurde aber nicht beobachtet, so daß nur die Oberflächenrauigkeit als dominanter Faktor bleibt (66).

Diese ist, wie elektronenmikroskopische Oberflächenabbildungen gezeigt haben, bei beiden Tiegelmaterialien etwa gleich, mit einer mittleren Kristallit-Größe von ca. 5 μm .

Die Streuung der Meßpunkte in Abbildung 5.8.b kommt einerseits von Proben, die nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt wurden. Möglicherweise sind direkt nach dem Aufschmelzen noch Keime des kristallinen Co vorhanden, die sich erst bei noch höheren Temperaturen auflösen. Andererseits sind dafür aber auch Proben mit doppelt so großer Masse wie üblich (z. B. P20) verantwortlich, die dann eine höhere Keimbildungswahrscheinlichkeit haben sollten (26).

5.2. Das System Co - Co₂B

Binäre Legierungen von ferromagnetischen 3d-Übergangsmetallen (Fe, Co, Ni) mit Metalloid-Atomen (z. B. B, C, Si, P) sind besonders interessant, weil sie im Konzentrationsbereich um das anomal tief schmelzende Eutektikum bei ca. 20 at% leicht durch schnelles Abkühlen ($\approx 10^5$ K/s) in den amorphen Zustand der Metallgläser überführt werden können, der oft als eingefrorene Schmelze angesehen wird (63). Es soll versucht werden, Aussagen über Assoziationen in der Schmelze, die aus Suszeptibilitätsmessungen gewonnen werden, mit den Eigenschaften dieser Metallgläser zu korrelieren.

5.2.1. Literaturinformationen zum Co-B System

Im System Co-B erstreckt sich der Glasbereich, in dem z. B. durch melt-spinning Metallgläser hergestellt werden, von 14 bis 41 at% B (68,69,70). In diesem Bereich liegen nicht nur die kristallinen Phasen Co₃B und Co₂B, sondern auch das von Co und Co₃B gebildete anomal tiefe Eutektikum bei ca. 18.5 at% B, das im folgenden stabiles Eutektikum genannt wird.

Das Zustandsdiagramm in Abbildung 5.9 wurde aus Angaben von Schöbel et al. (71) und Köster et al. (70) erstellt. Das durch Kettenbildung von B-Atomen thermisch beständigere Monoborid schmilzt ebenso wie Co₂B kongruent auf. Co₃B hingegen kristallisiert in einer peritektischen Reaktion aus einer Co-reichen Schmelze mit Co₂B-Ausscheidungen. Der Stabilitätsbereich von Co₃B erstreckt sich von 870 K bis ca. 1385 K. Bei langsamem Abkühlen wird diese Phase leicht unterdrückt, was zum Erstarren in einem instabilen eutektischen Co - Co₂B Teilsystem führt (72). Metallurgische Analysen bei Raumtemperatur zeigen dann eine Nichtgleichgewichts-Morphologie. Genaue Gleichgewichtswerte für die eutektische (T_{eu}) und peritektische Temperatur (T_p) des stabilen Teilsystems Co - Co₂B sind wegen des zuvor erwähnten unterschiedlichen thermischen Verhaltens beim Aufheizen und Abkühlen nicht bekannt. Die näherungsweisen Angaben in der Literatur unterscheiden sich um bis zu 30 K (71,73).

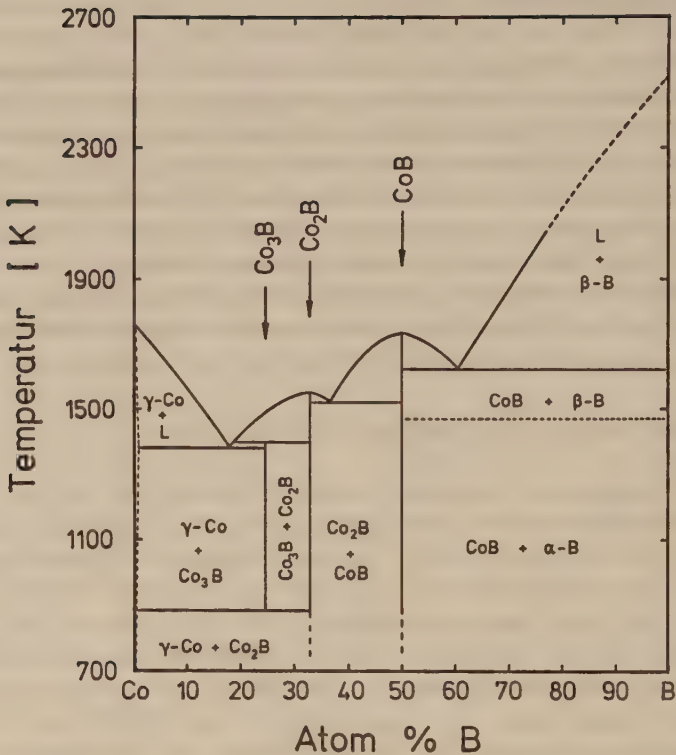


Abb. 5.9 : Zustandsdiagramm von Co-B (nach [74])

Die Löslichkeit von B in Co beträgt bei T_{eu} ungefähr 0.1 at% [73] und führt zu einem Absinken der ferromagnetischen Curie-Temperatur auf 1363 K. Co_3B und Co_2B ordnen ferromagnetisch mit Curie-Temperaturen von 770 K und 420 K [75]; CoB ist entgegen älteren Literaturangaben nicht magnetisch [76].

Abbildung 5.10 zeigt die bekannte Konzentrationsabhängigkeit des mittleren magnetischen Moments $\bar{M}$ pro Co-Atom und der ferromagnetischen Curie-Temperatur T_{C} im kristallinen und amorphen Zustand, die fast identische Werte aufweisen

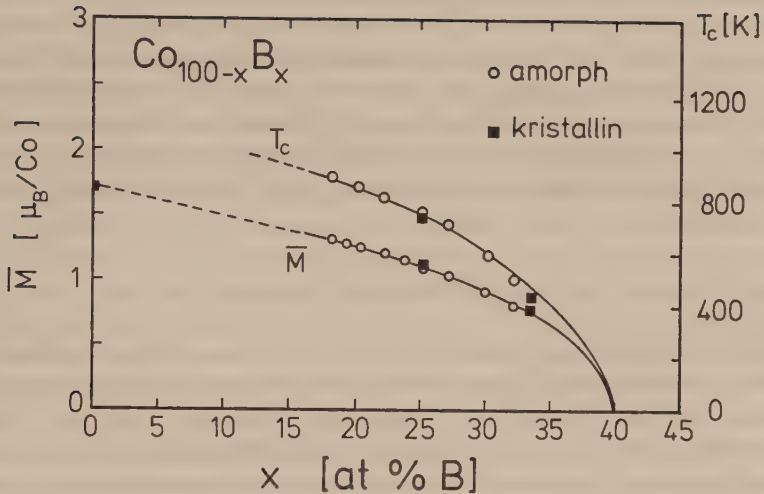


Abb. 5.10 : Mittleres magnetisches Moment $\bar{M}$ pro Co-Atom und ferromagnetische Curie-Temperatur T_c für kristalline und amorphe Co-B Legierungen (77)

und mit steigender B-Konzentration stetig abnehmen. Ähnlich verhalten sich auch Co-P Legierungen, wogegen die entsprechenden Fe-Legierungen komplizierter sind (77).

Eine theoretische Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit (durchgezogene Kurve in Abbildung 5.10) führt in verschiedenen Modellen zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten.

Das Modell starrer Energie-Bänder geht von einem Ladungstransfer vom Metalloidatom zum konzentrationsunabhängigen d-Band des Co aus, der im wesentlichen nur von der Valenz des Legierungsatoms und dessen Konzentration in der Legierung abhängt, während Nahordnungsaspekte und das s,p-Band des B-Atoms unberücksichtigt bleiben. Dieses Modell wird dadurch gestützt, daß das Sättigungsmoment quasibinärer, kristalliner 3d-Übergangsmetall-Boride $(T^1_{1-y}T^2_Y)_{1-x}B_x$ (T^1, T^2 : 3d-Übergangsmetalle) in Abhängigkeit von der d-

Elektronenkonzentration der bekannten Slater-Pauling Kurve folgt (52). Unabhängig von der Kristallstruktur ist diese Kurve zu kleineren d-Elektronenzahlen verschoben (1.7 Elektronen/B-Atom), was nur von der Anzahl der B-Atome jeder Verbindung abhängt und auf den Elektronentransfer von B zum Co zurückgeführt wurde (76). Die Konzentrationsabhängigkeit des mittleren magnetischen Moments pro Co-Atom kann dann durch den Ausdruck

$$\bar{M}(x) = M(0) - V x / (1-x) \quad (5.1)$$

bestimmt werden, wobei $M(0)$ für das reine Co-Moment steht. Die Größe V stellt eigentlich die Valenz des Legierungsatoms dar, wird aber meist als justierbarer Parameter benutzt (in diesem Fall: $V = 1.7$). Gegen dieses Modell spricht einerseits, daß mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie kein realer Ladungstransfer beobachtet worden ist (78), und andererseits die Elektronegativitäten von Co und B eher auf einen umgekehrten Transfer hindeuten würden.

Eine tiefergehende Beschreibung liefert das "Band-gap" Modell für eine gemeinsame und konzentrationsabhängige Bandstruktur von Co und B (79). Aber auch hier ist die Reduktion des mittleren Co-Moments pro Atom gemäß

$$\bar{M}(x) = M(0) - x (10 + V_B - V_{Co}) \quad (5.2)$$

unabhängig von der Nahordnung und im wesentlichen nur von der Valenz des Legierungsatoms abhängig, da in Gleichung (5.2) für V_{Co} und V_B die Valenzen von Co bzw. B einzusetzen sind. Eine Substitution von B durch Metalloidatome mit anderer Valenz kann diese Annahme nicht bestätigen, sondern deutet auf den Einfluß von Atomgröße und Nahordnung hin (77,80).

Die Nahordnung wird in einem Modell kovalenter Bindung durch die Hybridisierung der d- und s,p-Orbitale von Co bzw. B berücksichtigt, wodurch die Anzahl magnetisch polarisierbarer Zustände reduziert wird (81). Danach wird durch die Beziehung

$$\overline{M}(x) = M(0) \left(1 - (Z_{\text{BCo}}/5) x / (1-x) \right) \quad (5.3)$$

die Konzentrationsabhängigkeit des mittleren magnetischen Moments pro Co-Atom nur durch die Anzahl der nächsten Co-Nachbarn um ein B-Atom Z_{BCo} bestimmt, die im amorphen Zustand genau so groß wie beim kristallinen Co_3B sein soll ($Z_{\text{BCo}}=6$). Kristallines Co_2B müßte dann aus dieser Kurve herausfallen, was experimentell jedoch nicht beobachtet wurde (Abb. 5.10). Im allgemeinen scheint die s,p-d Hybridisierung wichtig für eine Beschreibung des elektronischen Verhaltens von Legierungen zwischen sehr verschiedenen Komponenten zu sein, da die atomare Nahordnung berücksichtigt wird (82).

Für eine genaue Vorstellung der Atomkoordination in Co-B Schmelzen wären Strukturuntersuchungen mit Röntgen- oder Neutronenstreuung wünschenswert, die bisher aber nur für einige Fe-B Legierungen vorliegen (63,83,84). Diese können aber zur Abschätzung des Einflusses der p-d Bindung in der Schmelze auch für Co-B Legierungen herangezogen werden. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß sehr Fe-reiche Legierungen vor dem Schmelzpunkt eine krz-Struktur besitzen, die sich auch auf die Nahordnung in der Schmelze auswirken könnte.

In Fe-Schmelzen mit weniger als 20 at% B spricht eine deutliche Korrelation der Atome über mindestens vier Atomabstände gegen eine rein statistische Anordnung. Außerdem ist die Paarkorrelationsfunktion vergleichbar mit der des amorphen Zustands, so daß dieser als eingefrorene Schmelze betrachtet werden kann (83).

Das gleiche könnte auch für Co-B Legierungen bis 20 at% B gelten, so daß Strukturuntersuchungen amorpher Co-B Legierungen mit 17 und 18.5 at% B als Hinweis auf die Struktur der Schmelze dienen können (85,86). Die aus der Literatur bekannten Strukturparameter des amorphen Zustands, wie partielle Koordinationszahlen Z_{ij} und nächste Nachbar-Abstände d_{ij} (i,j: Co, B), sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt.

x / at% B	d _{CoCo} /nm	d _{CoB} /nm	d _{BB} /nm	z _{CoCo}	z _{CoB}	z _{BCo}
17	0.257	0.225		13.1	1.7	8.5
18.5	0.255	0.23	0.36	12.7	1.5	6.6

Tabelle 5.5 : Nächste Nachbar-Abstände und Koordinationszahlen von amorphem $\text{Co}_{100-x}\text{B}_x$ (nach (85,86))

Weitere interessante Ergebnisse dieser Untersuchungen sind eine starke chemische Nahordnung, eine Vermeidung von nächsten B-B Nachbarn und eine dichte Packung der Co-Atome mit interatomaren Abständen, die vergleichbar mit denen von kristallinem Co bei hohen Temperaturen sind.

Nur zwei Messungen der magnetischen Suszeptibilität von geschmolzenen Co-B Legierungen sind bisher aus der Literatur bekannt. Nakagawa fand CW-Verhalten für Legierungen von Co mit 8 und 16 at% B, die in einem offenen Al_2O_3 -Tiegel unter Argon-Atmosphäre bis 1850 K aufgeheizt wurden, und eine mit der Liquidus-Temperatur korrelierte Abnahme der paramagnetischen Curie-Temperatur (87).

5.2.2. Magnetische Bestimmung des Phasendiagramms Co - Co_2B

Die Empfindlichkeit der magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischen 3d-Elementen gegen ihre atomare Umgebung in Legierungen macht Suszeptibilitätsmessungen zu einer bequemen und zuverlässigen Methode zum Bestimmen von Phasendiagrammen und Phasenumwandlungen (88). Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden hier an 9 Co-B Legierungen bis ca. 2200 K durchgeführt. Eine Zusammenstellung der Probendaten ist in Tabelle 5.6 zu finden.

Im Konzentrationsbereich eutektischer Erstarrung beginnen die Suszeptibilitätsmessungen erst unmittelbar vor der Solidus-Temperatur, da die ferromagnetische Curie-Temperatur von B-gesättigtem Co nur wenige Kelvin tiefer liegt und damit für das empfindliche Magnetometer zu große Signale gemessen

werden. B-reichere Legierungen zeigen im kristallinen Zustand mit Ausnahme von Co_2B ein kompliziertes Verhalten, da durch das verzögerte Ausbilden der peritektischen Phase beim Erstarren keine Gleichgewichts-Morphologie vorliegt. Zum Einstellen des Gleichgewichts wäre eine Temperbehandlung über 36 h bei mindestens 1300 K erforderlich (71). Insbesondere für eine Legierung mit 25 at% B, das entspricht der Co_3B -Phase, konnte selbst nach mehrere Stunden dauerndem Anlassen kein reversibles Meßresultat für den kristallinen Zustand erhalten werden.

at% B	Masse / g	Tiegelsystem
5.0	1.463	AL23/Mo
10.0	1.469	AL23/Mo
15.0	1.490	AL23/Mo
18.5	1.372	AL23/Mo
20.0	1.423	AL23/Mo
23.0	1.508	AL23/Mo
25.0	1.512	AL23/Mo
30.0	1.367	AL23/Mo
33.3	1.484	AL23/Mo

Tabelle 5.6 : Zusammenstellung der Co-B Proben

Bei den strukturellen Phasenübergängen treten starke Suszeptibilitätsänderungen auf, die eine sehr genaue Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen auf ± 2 K ermöglichen. Abbildung 5.11 zeigt dies am Beispiel der untereutektischen Legierung $\text{Co}_{.85}\text{B}_{.15}$. Die Liquidus-Temperatur ergibt sich als Schnittpunkt zwischen dem Anstieg von χ^{-1} beim Aufschmelzen der Primärphase und dem linearen Temperaturverlauf der unterkühlten Schmelze.

Das irreversible Verhalten im Zweiphasen-Gebiet zwischen Solidus- und Liquidus-Temperatur ist auf temperaturabhängige Konzentrationsänderungen zurückzuführen. Abbildung 5.12

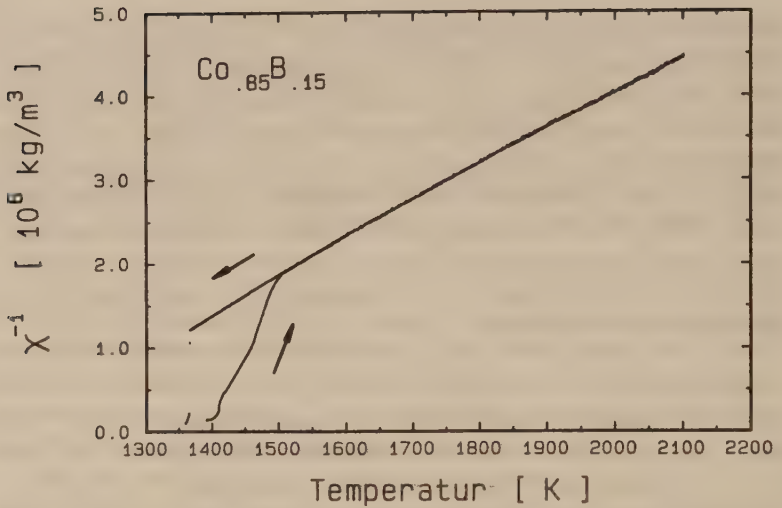


Abb. 5.11 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von Co_{0.85}B_{0.15}

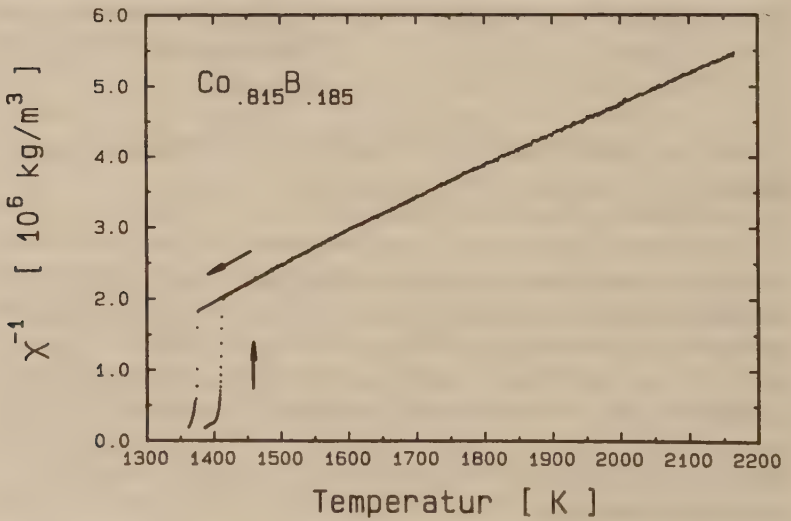


Abb. 5.12 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von Co_{0.815}B_{0.185}

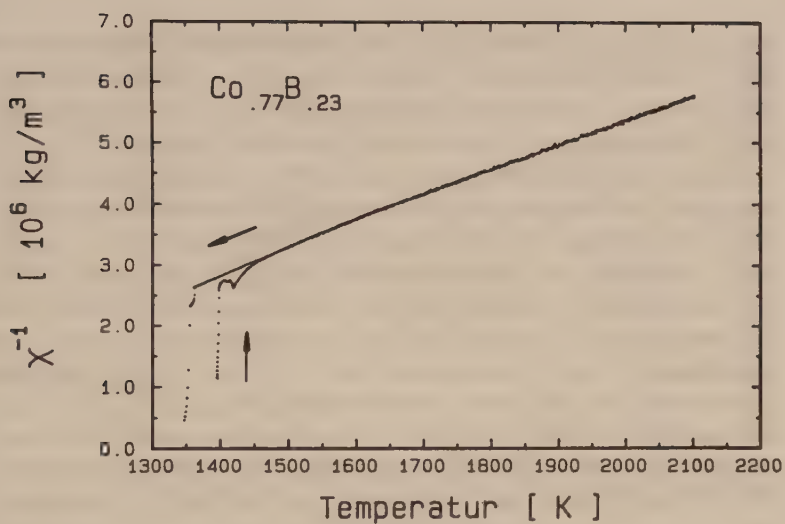


Abb. 5.13 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Co}_{0.77}\text{B}_{0.23}$

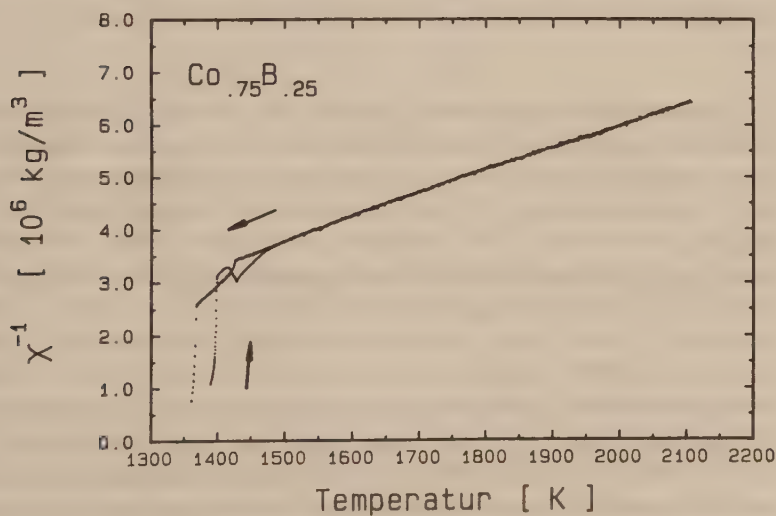


Abb. 5.14 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Co}_{0.75}\text{B}_{0.25}$

zeigt, daß das Aufschmelzen der eutektischen Konzentration durch eine sprunghafte Abnahme der Magnetisierung geprägt ist, die bei schnellerem Aufheizen mit z. B. 2-3 K/min ähnlich wie beim reinen Co zeitlich verzögert erscheint.

Anhand von Abbildung 5.13 ist in den Suszeptibilitätsänderungen deutlich der Ablauf der eutektischen und peritektischen Reaktionen in einer Legierung mit 23 at% B zu erkennen. Während die Suszeptibilität bei T_{eu} sprunghaft sinkt, steigt sie bei T_p wieder an. Dort kommt es beim Aufheizen zu der Reaktion $L + Co_3B \rightarrow L + Co_2B$ (L : Schmelze), wobei der Mengenanteil der Schmelze größer wird. Bei T_p ist nach dem Hebelgesetz die Magnetisierungszunahme gerade bei der Konzentration maximal, die der inkongruent schmelzenden Phase Co_3B entspricht. Durch Auftragen der Suszeptibilitätsänderung $\Delta\chi(T_p)$ über der B-Konzentration ergibt die Extrapolation zur Co-reichen Seite bei $\Delta\chi = 0$ gerade die peritektische Konzentration x_p . In ähnlicher Weise konnte auch die eutektische Konzentration x_{eu} bestimmt werden. Die so erhaltenen Werte und Umwandlungstemperaturen sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt.

Phasenumwandlung	Temperatur / K	x / at% B
eutektisch	$T_{eu} = 1393 \pm 3$	18.5 ± 0.5
peritektisch	$T_p = 1414 \pm 2$	20.5 ± 0.5

Tabelle 5.7 : Gleichgewichts-Phasenumwandlungen im Konzentrationsbereich Co - Co_2B

Co_3B zeigt beim Aufheizen keine eutektische Umwandlung. Der in Abbildung 5.14 beobachtete Anstieg von χ^{-1} bei ca. 1390 K deutet darauf hin, daß bei diesen Temperaturen die Diffusion so schnell wird, daß sich die Gleichgewichtsphase Co_3B aus dem beim Erstarren eingefrorenen Gemenge von Co und Co_2B ausbilden kann. Dieser Effekt tritt bei allen hier untersuchten B-reichen Konzentrationen ($x > 20$ at% B) auf,

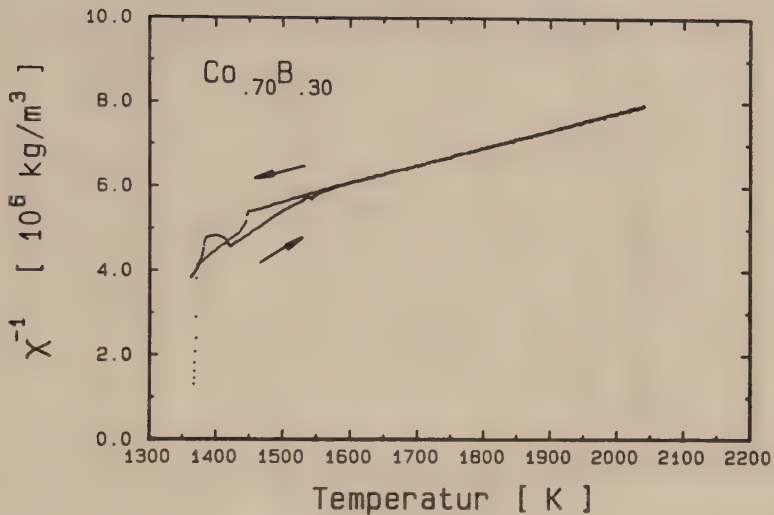


Abb. 5.15 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Co}_{0.70}\text{B}_{0.30}$

außer natürlich beim kongruent schmelzenden Co_2B . In der Legierung $\text{Co}_{0.70}\text{B}_{0.30}$ wird ebenfalls beim Abkühlen die peritektische Kristallisation von Co_3B unterdrückt, selbst wenn die Primärerstarrung oberhalb von T_p erfolgt (Abb. 5.15). Auch bei allen anderen gemessenen Co-B Legierungen wurde beim Abkühlen keine Suszeptibilitätsänderung beobachtet, die auf eine peritektische Reaktion hingewiesen hätte. Offensichtlich ist bei gleicher Temperatur die Freie Enthalpie $G(x)$ des kristallinen Co_2B beim langsamen Abkühlen aus der Schmelze kleiner als beim Aufheizen der kristallisierten Proben. Das hypothetische Diagramm der Freien Enthalpie bei der eutektischen Temperatur in Abbildung 5.16 verdeutlicht dies. Ursache für den Energiegewinn in der Schmelze könnte die Bildung von Assoziaten mit Co_2B -ähnlicher Nahordnung in der Schmelze sein, was auch durch die niedrigere eutektische Temperatur des instabilen Teilsystems Co - Co_2B

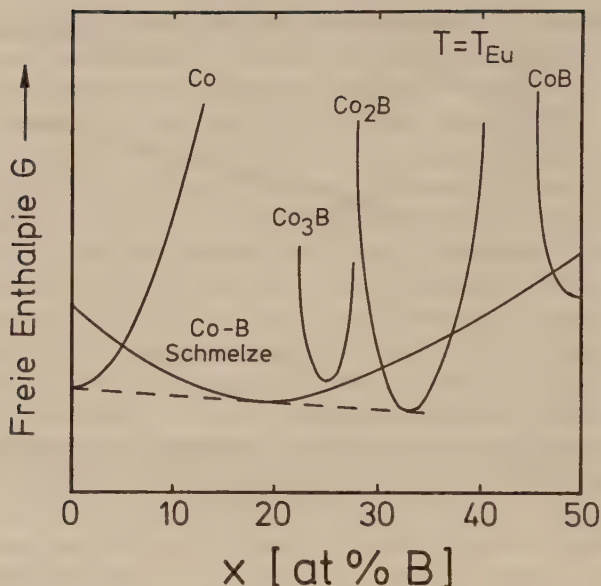


Abb. 5.16 : Hypothetisches Freie Enthalpie-Diagramm als Funktion der B-Konzentration für kristalline Phasen und Schmelze beim Abkühlen ($T=T_{eu}$)

angedeutet wird (3). Solche Assoziante werden auch als Grund dafür angesehen, daß die Gleichgewichts-Eutektika in Übergangsmetall-Metalloid Systemen viel tiefer liegen als von der Theorie erwartet wird (33). Günstig für die Bildung solcher Assoziante scheint zu sein, daß Co_3B gerade an der strukturellen Stabilitätsgrenze für die TM_3B -Phase ($TM : Fe, Co, Ni$) liegt (3). Während Fe_3B nur metastabil bei der Rekristallisation amorpher Proben auftritt, schmilzt das stabile Ni_3B kongruent auf.

Die Unterdrückung der Co_3B -Kristallisation scheint auch kein kinetischer Effekt zu sein, denn auch nach einem Halten der Schmelze von mehr als einer Stunde im unterkühlten Zustand war noch keine Kristallisation der Co_3B -Phase beobachtbar.

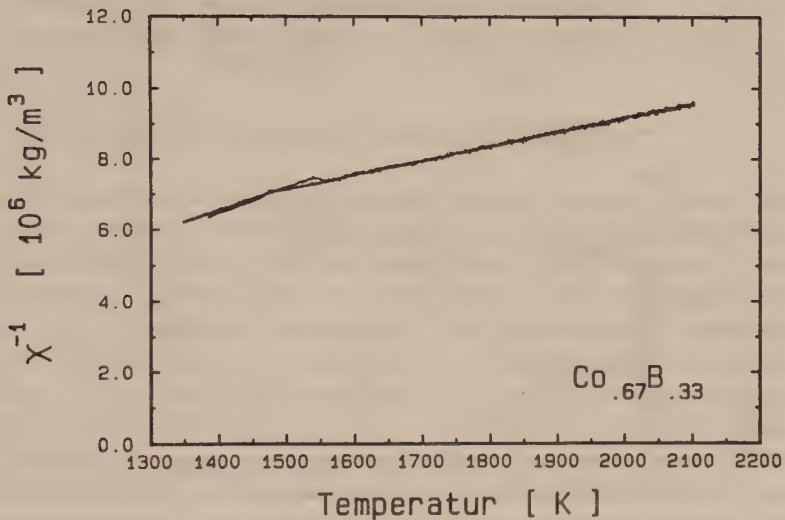


Abb. 5.17 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von Co_2B

Abbildung 5.17 zeigt die inverse Suszeptibilität der Probe Co_2B , die bei 1552 ± 2 K (Literaturwert : 1553 K (71)) kongruent schmilzt. Die Temperaturabhängigkeit ist sowohl im kristallinen als auch im geschmolzenen Zustand linear. Am Schmelzpunkt steigt χ um 2.5 %. Der Vergleich mit entsprechenden Suszeptibilitätsänderungen von anderen 3d-Übergangsmetall-Legierungen läßt im Modell starrer Bänder auf einen Ladungstransfer von mindestens einem Elektron, d. h. 1.5 Elektronen/B-Atom, vom B in das Co-Band hinein schließen (89), was gut zu dem aus der Konzentrationsabhängigkeit des Sättigungsmoments abgeleiteten Wert paßt (Kap. 5.2.1.).

In Abbildung 5.18 wurde aus den Suszeptibilitätsmessungen ein Gleichgewichts-Phasendiagramm erstellt. Der Verlauf der Liquidus-Linie stimmt gut mit dem aus der Literatur bekannten Zustandsdiagramm überein (71); eutektische und peritek-

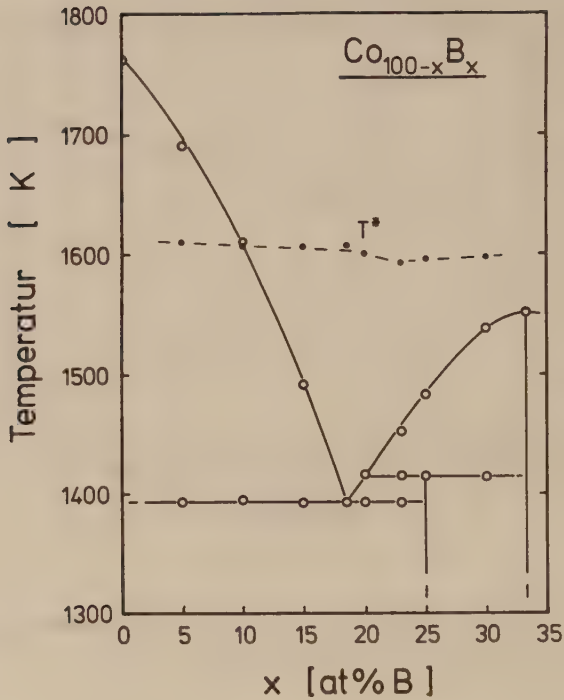


Abb. 5.18 : Zustandsdiagramm des Teilsystems Co - Co_2B nach magnetischen Messungen (T^* : siehe Text)

tische Temperatur liegen bei den eigenen Messungen aber 10 bis 15 K höher. Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, daß die älteren Messungen auf Abkühlkurven beruhen und somit eher dem instabilen Teilsystem Co - Co_2B zugeordnet werden sollten.

Die Unterkühlbarkeit der Schmelzen wird durch die eutektische Temperatur des instabilen Teilsystems Co - Co_2B begrenzt (ca. 1370 K), so daß die geringste Unterkühlung bei der eutektischen Konzentration beobachtet wurde, wobei die Erstarrungstemperatur nur wenige Kelvin über der ferromagnetischen Curie-Temperatur des kristallinen Zustands lag. Eine

Abhängigkeit von der Überhitzung der Schmelze, wie sie sich in Co-reichen Proben andeutete, scheint nicht vorzuliegen.

5.2.3. Magnetische Suszeptibilität der Schmelze

Im geschmolzenen Zustand ist die Suszeptibilität aller im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Legierungen beim Aufheizen und Abkühlen reversibel und kann durch das CW-Gesetz beschrieben werden. Die in Abbildung 5.19 am Beispiel des $\text{Co}_{.90}\text{B}_{.10}$ gezeigte Verschiebung der Abkühlkurve gegenüber der Aufheizkurve zu größeren $1/\chi$ -Werten, die umso größer wird, je stärker temperaturabhängig χ ist, hat als trivialen Grund die Differenz von ca. 2 K zwischen am Thermoelement gemessener Temperatur und wirklicher Probertemperatur. Dies beruht auf den sehr unterschiedlichen Wärmekapazitäten von Thermoelement und Probertiegel (ca. 1 : 500) und deren nur durch Strahlung bestimmte thermische Kopplung untereinander und mit dem Heizelement. Durch erneute Messungen im gleichen Aggregatzustand bei wieder steigenden Temperaturen läßt sich dieser Effekt ausschalten, da die Parameter C und θ dann durch Mittelwertbildung aus Aufheiz- und Abkühlwert bestimmt werden können.

Die in Abbildung 5.21 gezeigte Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Co}_{.80}\text{B}_{.20}$ ist besonders interessant, weil wegen der tiefen Liquidus-Temperatur die Suszeptibilität der Schmelze über einen Temperaturbereich von fast 800 K vermessen werden kann. Die vergrößerte Darstellung der inversen Suszeptibilitätskurve in Abbildung 5.22 zeigt bei der Temperatur $T^* = 1600 \pm 10$ K deutlich einen relativ scharfen Knick zu kleineren $1/\chi$ -Werten, der einer Zunahme der Curie-Konstanten um ca. 10 % entspricht und beim Aufheizen und Abkühlen vollkommen reversibel bei der gleichen Temperatur erscheint. Ein ähnlicher Effekt bei der höheren Temperatur $T^{**} = 1933$ K war schon in der Schmelze von reinem Co beobachtet worden (Kap. 5.1.2.), wogegen dort in der unterkühlten Schmelze im Bereich um 1600 K ($\approx T^*$) kein Abknicken der inversen Suszeptibilität

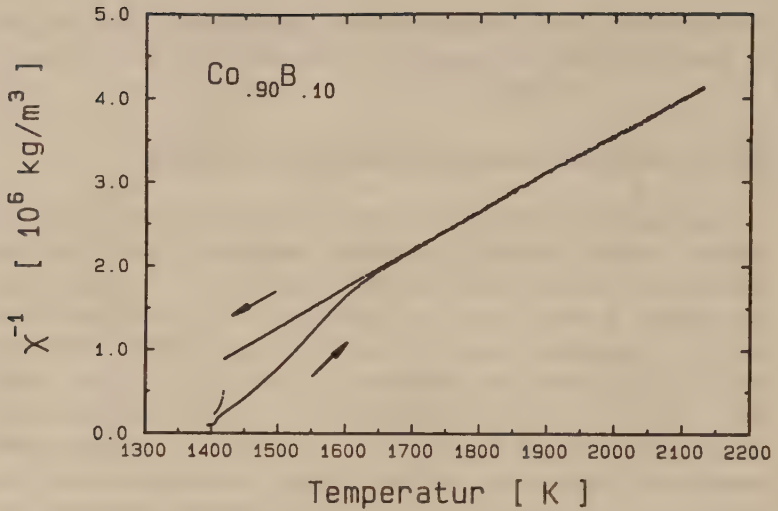


Abb. 5.19 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Co}_{.90}\text{B}_{.10}$

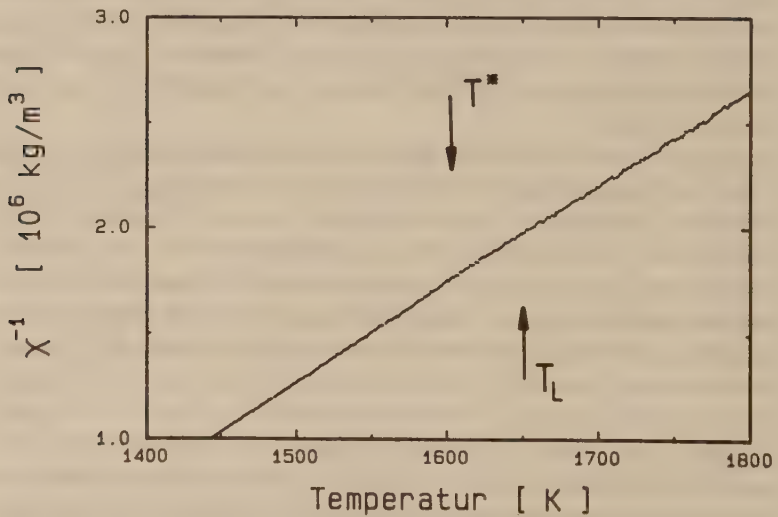


Abb. 5.20 : Inverse magnetische Suszeptibilität von unterkühltem, geschmolzenem $\text{Co}_{.90}\text{B}_{.10}$ beim Abkühlen (T_L : Liquidus-Temperatur, T^* : siehe Text)

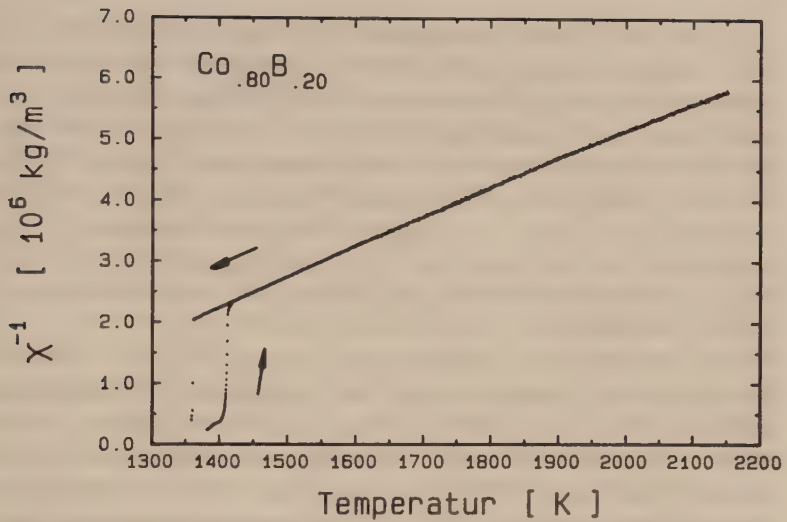


Abb. 5.21 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Co}_{0.80}\text{B}_{0.20}$

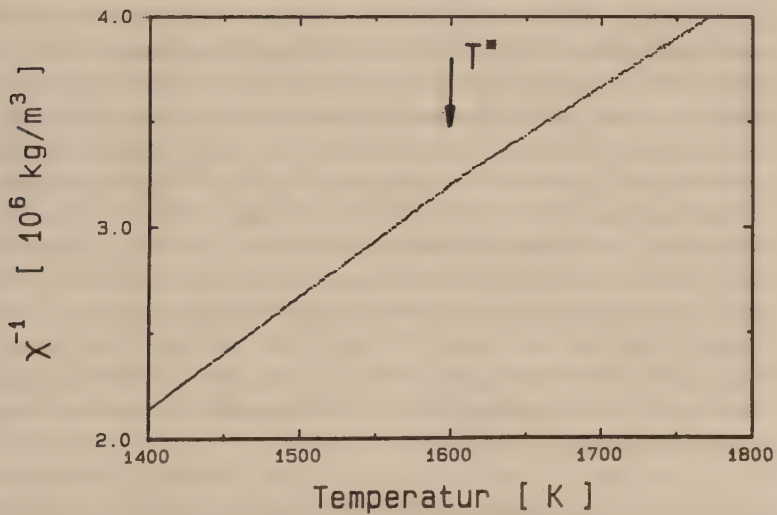


Abb. 5.22 : Inverse magnetische Suszeptibilität beim Aufheizen von geschmolzenem $\text{Co}_{0.80}\text{B}_{0.20}$ (T^* : s. Text)

auftrat. Die Abknick-Temperatur T^{**} setzt sich auch in der Co-B Schmelze bis zu 20 at% B fort. Sie wird durch den Zusatz kleiner B-Mengen um ca. 30 K erniedrigt, bleibt dann aber konzentrationsunabhängig. Das Abknicken bei T^* konnte in Co-B Schmelzen bis zu 30 at% B beobachtet werden, wobei T^* fast kontinuierlich mit der B-Konzentration um ca. 10 K abnimmt (Abb. 5.18). In Legierungen mit weniger als 15 at% B liegt der T^* -Knick unter der Liquidus-Temperatur, ist aber in der unterkühlten Schmelze, wie z. B. in Abbildung 5.20, gut zu erkennen.

Dem naheliegenden Verdacht, daß diese Suszeptibilitätsänderungen von Reaktionen mit dem Tiegelmaterial herkommen, wurde natürlich sorgfältig nachgegangen. Zunächst einmal kann angenommen werden, daß mögliche Reaktionen wegen der Schärfe der Suszeptibilitäts-Knicke die Schmelze reversibel und zumindest teilweise in eine neue Phase mit höherem magnetischen Moment pro Co-Atom umwandeln müßten. In den Phasendiagrammen des Co mit Al oder O sind solche Phasen nicht erkennbar (74). Eine Erhöhung der Curie-Konstanten um 10 % ($\text{Co}_{.80}\text{B}_{.20}$) sollte in der Probe erhebliche Spuren an den Oberflächen von Tiegel und Probe hinterlassen, wofür visuell und in der REM-Analyse (Kap. 4.) keinerlei Anzeichen zu entdecken waren. Außerdem wurden die Proben bis zu 2200 K, d. h. bis 120 K unter den Schmelzpunkt der Al_2O_3 -Tiegel erhitzt und dort für ca. 30 Minuten gehalten, die Temperaturzyklen an den geschmolzenen Proben bis zu siebenmal durchlaufen und auch das Al_2O_3 -Tiegelmaterial durch ZrO_2 ersetzt, ohne die geringsten Veränderungen im magnetischen Verhalten der Proben entdecken zu können. Ferner ist interessant, daß diese Effekte auch nur in reinem Co und in Co-reichen Co-B Schmelzen auftreten und nicht, wie in Kapitel 5.3. berichtet werden wird, in Co-Y Schmelzen, die chemisch wesentlich empfindlicher sind.

In Kapitel 6. soll versucht werden, diese Suszeptibilitäts-Knicke auf Änderungen der atomaren Nahordnung um die Co-Atome in der Schmelze zurückzuführen, wobei das Auftreten solcher Nahordnungsänderungen bei relativ scharfen Temperaturen und über weite Konzentrationsbereiche, d. h. nicht nur

bei stöchiometrischen Verbindungen, zunächst überrascht.

Da für die Identifizierung der magnetisch wirksamen Atom-Assoziationen in der Schmelze nur die aus der CW-Suszeptibilität herleitbaren molaren Curie-Konstanten C_m und paramagnetischen Curie-Temperaturen Θ sowie deren Konzentrationsabhängigkeit zur Verfügung standen, sollen diese Ergebnisse zunächst besprochen werden.

In Abbildung 5.23 sind als Funktion der B-Konzentration die molaren Suszeptibilitäten der Schmelze dargestellt, die bei drei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden. Die Meßfehler sind kleiner als die gezeichneten Meßpunkte, die zur Verdeutlichung durch Linien interpoliert wurden. Die für eine lineare Konzentrationsabhängigkeit von χ gültige Näherung, daß nur die Co-Atome zur Spinsuszeptibilität meßbar beitragen (90), ist für Co-B Legierungen gerechtfertigt, denn die diamagnetische Suszeptibilität des reinen B ist z. B. fast drei Größenordnungen kleiner als der paramagnetische Beitrag des geschmolzenen Co bei 1773 K (47).

Die ermittelte isotherme molare Suszeptibilität der Schmelze fällt mit steigender B-Konzentration bis zu 20 at% B stark ab. Dieser Abfall wird mit steigender Temperatur schwächer und verläuft oberhalb T^* von 20 bis 30 at% B nahezu linear mit der B-Konzentration. Diese Konzentrationsabhängigkeiten sind in einem einfachen Ladungstransfer-Modell kaum zu verstehen. Wie bei amorphen Co-Metalloid Legierungen (77) müssen wohl Veränderungen der Atomabstände und der chemischen Wechselwirkung mit steigender Temperatur berücksichtigt werden. Abweichungen von der linearen Konzentrationsabhängigkeit könnten dann bei kleinen B-Konzentrationen bis zu 20 at% B mit Veränderungen der chemischen Wechselwirkungen zwischen den Co- und B-Atomen mit der Konzentration und Temperatur gedeutet werden, während bei größeren Konzentrationen nur noch der Verdünnungseffekt die Konzentrationsabhängigkeit bestimmt.

Die $1/\chi(T)$ -Kurven der Schmelze bestehen aus maximal drei, jeweils linearen Curie-Weiss Bereichen und zwar zwischen der Erstarrungstemperatur T_s der unterkühlten Schmelze und der ersten Knick-Temperatur T^* , zwischen den beiden Knick-Tem-

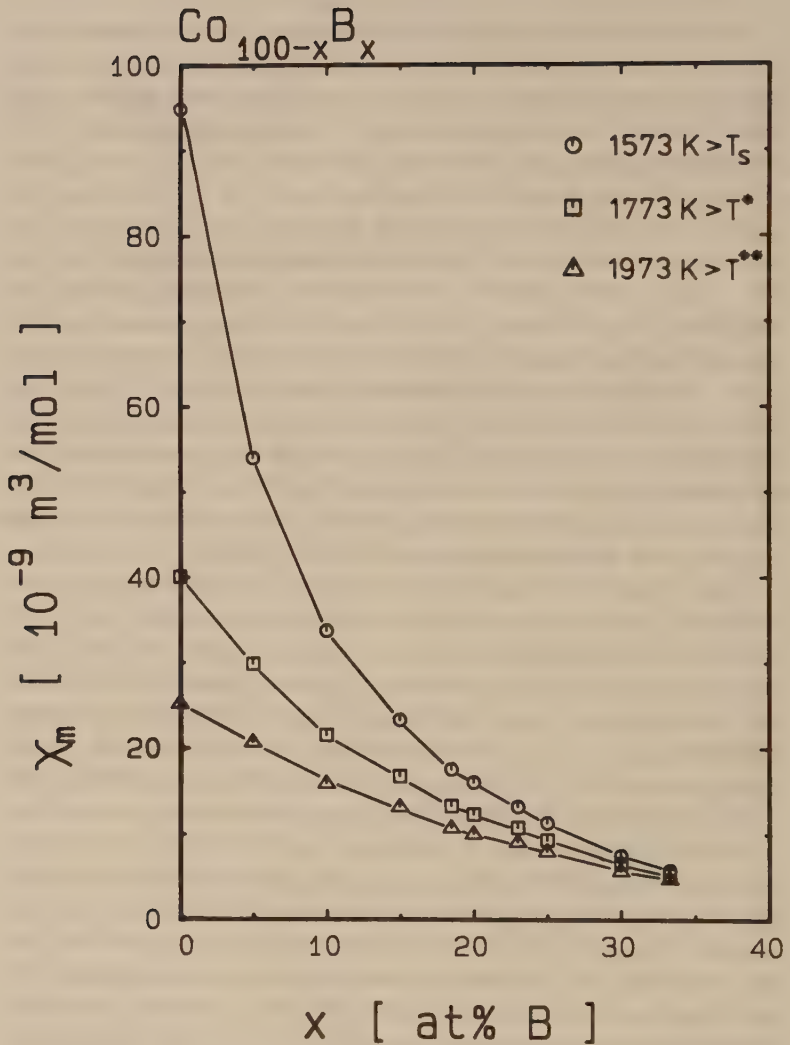


Abb. 5.23 : Molare magnetische Suszeptibilität der Schmelze als Funktion der B-Konzentration für drei charakteristische Temperaturen (T_s : Erstarrungstemperatur; T^* , T^{**} : Abknicktemperaturen der inversen Suszeptibilität)

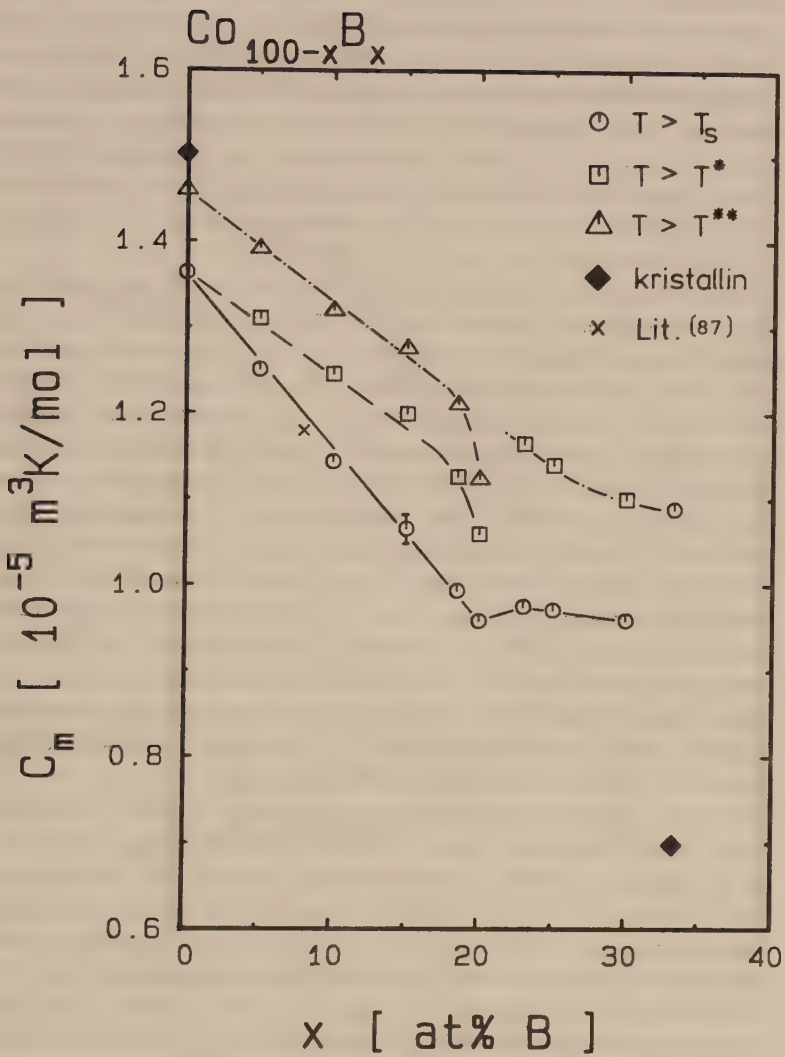


Abb. 5.24 : Molare Curie-Konstante als Funktion der B-Konzentration für die CW-Bereiche zwischen dem Erstarrungspunkt T_s und der Knick-Temperatur T^* , zwischen T^* und T^{**} und über T^{**}

peraturen T^* und T^{**} und oberhalb von T^{**} . Wenn eine oder beide Knick-Temperaturen nicht erscheinen (z. B. Co_2B), treten entsprechend weniger CW-Bereiche auf. Aus den verschiedenen Neigungswinkeln dieser Kurvenabschnitte ergeben sich dann für jede Konzentration x bis zu drei Werte der molaren Curie-Konstante C_m , die in Abbildung 5.24 graphisch dargestellt sind. Zum Vergleich wurden auch die Curie-Konstanten für kristallines Co und Co_2B eingetragen und der von Nakagawa gemessene Wert von $\text{Co}_{.92\text{B}.08}$ (87).

Die Konzentrationsabhängigkeit von C_m und damit das Moment der Co-Atome ändert sich bei 20 at% B, nahe bei der eutektischen Konzentration (18.5 at% B), in markanter Weise. Die naheliegende Erklärung dafür ist die Annahme von Veränderungen in der Nachbarschaft der das magnetische Moment erzeugenden Co-Atome. Der aus der $1/\chi(T)$ -Neigung in der unterkühlten Schmelze kurz vor ihrem Erstarren bestimmte Wert von C_m interpoliert linear zwischen den im reinen Co-Metall und in Co_2B -Kristallen gemessenen Werten. Daraus kann geschlossen werden, daß für alle Konzentrationen bis knapp über den eutektischen Punkt die Co-Atome dicht oberhalb der Erstarrungstemperatur im Mittel nahezu noch die gleiche Nahordnung besitzen wie in den Co_2B -Kristallen. Bei der ersten Knick-Temperatur ändert sich die Konzentrationsabhängigkeit von C_m ganz plötzlich. Die chemische Wechselwirkung zwischen Co und B, die das magnetische Moment des Co verringert, ist nun offenbar geringer. Die Schärfe des Übergangs legt die Vermutung nahe, daß sich die Punktsymmetrie der Co-B Assoziate ändert. Eine einfache Zunahme der interatomaren Abstände mit steigender Temperatur sollte stetigere Veränderungen mit sich bringen. Bei der Knick-Temperatur T^{**} stellt sich dann spontan noch eine andere Symmetrie ein, die bis zu hohen Temperaturen erhalten bleibt. Dabei ist der Einfluß der B-Atome auf das Co sehr gering, denn die Konzentrationsabhängigkeit von C_m wird nicht mehr geändert, sondern nur zu höheren Werten verschoben. Da der letztgenannte Effekt auch beim reinen Co auftritt, scheinen nur Assoziate von Co-Atomen daran beteiligt zu sein.

Der stetige Anschluß aller dieser Kurven an die im reinen

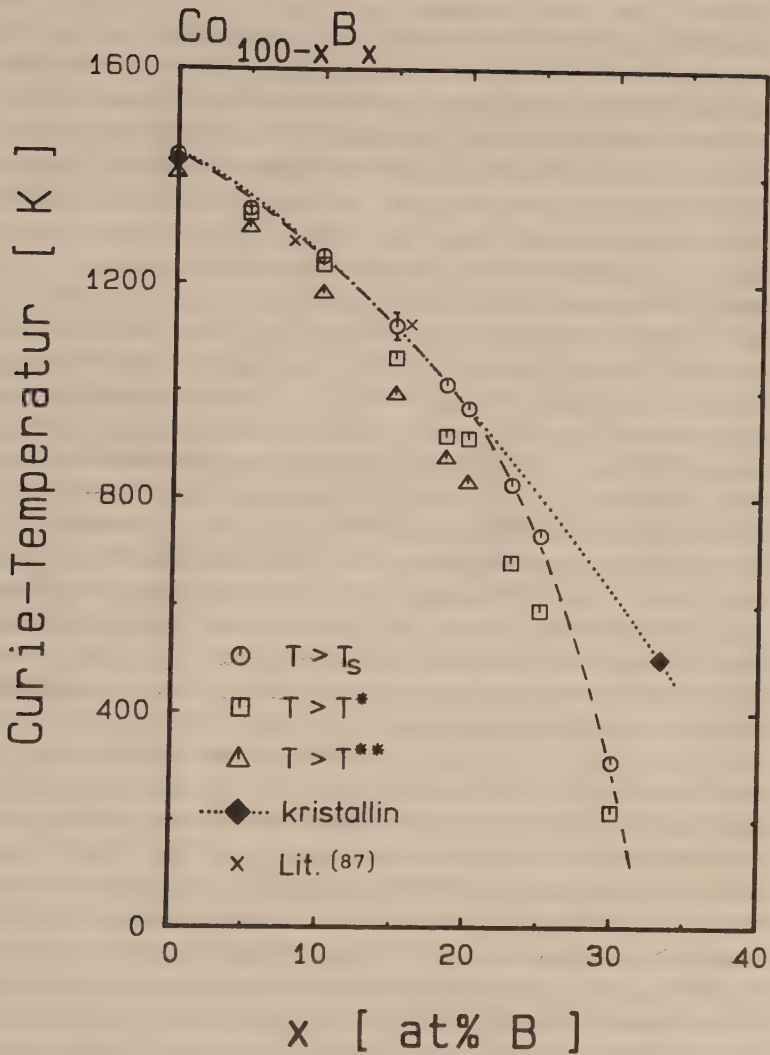


Abb. 5.25 : Paramagnetische Curie-Temperatur als Funktion der B-Konzentration für die gleichen Temperaturbereiche wie in Abb. 5.22

Co und seiner Schmelze gemessenen Werte ist nur so zu erklären, daß die Tetraeder-Anordnung der Co-Atome im kfz-Kristall ein sehr stabiles Strukturelement ist, das in der Schmelze durch B-Zusätze bis zu 20 at% nicht aufgebrochen, sondern durch Anlagerungen chemisch nur modifiziert wird.

Das Verhalten von C_m oberhalb 20 at% B ist sehr überraschend. Die Zwischenstruktur, die den Knick bei T^{**} erzeugte, tritt nun nicht mehr auf. Interessant ist auch, daß die reziproke Suszeptibilität der kongruent erstarrenden Verbindung Co_2B oberhalb des Schmelzpunkts sofort eine bis zu hohen Temperaturen durchgehende CW-Gerade annimmt, deren C_m -Wert von vornherein auf dem Wert liegt, der von Co-reichen Legierungen erst oberhalb T^{**} erreicht wird. Diese Effekte und das merkwürdige Absinken von C_m in der Nachbarschaft des eutektischen Punkts, das auf eine Stabilisierung der Co-B Assoziationen in diesem Konzentrationsbereich hinweist, werden in Kapitel 6. noch ausführlicher diskutiert werden.

Die paramagnetischen Curie-Temperaturen wurden aus der Extrapolation der CW-Geraden zu $\chi^{-1} = 0$ ermittelt. Abbildung 5.25 zeigt ihre Abhängigkeit von der B-Konzentration. Sie fallen zunächst, wie in kristallinen Legierungen mit $1-x/(1-x)$ ab, was der gepunkteten Linie in Abbildung 5.25 entspricht. Erst in der Nachbarschaft des eutektischen Punkts, wo auch die Anomalien in C_m auftraten, wird der Abfall steiler. Interessant ist, daß bei den Knick-Temperaturen keine großen Änderungen in Θ auftreten, d. h. die Wechselwirkungen zwischen den Co-Assoziaten sich nicht wesentlich ändern. Die leichte Erniedrigung von Θ bei sehr hohen Temperaturen von etwa 150 K gegenüber interpolierten kristallinen Werten (gepunktete Kurve) kann durchaus mit der thermischen Ausdehnung der Schmelze zusammenhängen.

Es bleibt anzumerken, daß die von Nakagawa bestimmten magnetischen Parameter für Legierungen mit 8 und 16 at% B (91) sehr gut zu den bei dieser Arbeit direkt oberhalb von T_g gemessenen Werten passen. Das liegt vermutlich an der wesentlich kleineren maximalen Meßtemperatur, wodurch die magnetischen Parameter aus den Abkühlkurven der deutlich unterkühlenden Schmelzen abgeleitet werden mußten.

5.3. Das System $\text{Co}_{100-x}\text{Y}_x$ ($0 \leq x \leq 33.3 \text{ at\% Y}$)

Das Legierungssystem Co-Y ist ein interessantes Gegenstück zum Co-B System, wie aus Tabelle 5.8 ersichtlich wird, wo einige Eigenschaften der Komponenten zusammengestellt sind, von denen die Legierbarkeit der Elemente Co, B und Y und auch ihr Verhalten gegeneinander in der Schmelze beeinflusst wird.

	B	Co	Y
Valenzelektronen	$2s^2 2p^1$	$3d^7 4s^2$	$4d^1 5s^2$
Wertigkeit	3	2-3	3
Elektronegativität	2.0	1.8	1.3
Atomradius (nm)	0.087	0.125	0.178
Schmelzpunkt (K)	≈ 2500	1765	1799
Siedepunkt (K)	≈ 2900	3180	3200
Schmelzwärme (kJ/mol)	22.3	15.5	11.3
Verdampfungswärme bei 293 K (kJ/mol)	537.6	426	390

Tabelle 5.8 : Eigenschaften der Legierungspartner (44,47,61)

Das hexagonale Co (ab ca. 700 K kfz-Struktur) liegt bezüglich seinen Eigenschaften zwischen dem Halbmetall B und dem Erdalkali-ähnlichen Y, die beide ebenfalls in hexagonaler Symmetrie kristallisieren. Während sich Co und Y bei ähnlicher metallischer sd-Bindung um etwa 40 % in ihren Atomgrößen unterscheiden, bringt das B eine sehr starke sp-Bindung mit, die nahezu die Werte für C und Si oder der Hartmetalle erreicht, wie aus der Kohäsionsenergie zu sehen ist, die der auf 293 K zurückgerechneten Verdampfungswärme entspricht.

5.3.1. Literaturinformationen zum Co-Y System

Magnetische Kernresonanz-Messungen an $(\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x)_2\text{Y}$ haben gezeigt, daß das Y-Atom kein magnetisches Moment trägt (92) und somit die magnetischen Eigenschaften einer Co-Y Legierung im wesentlichen vom Co-Atom und seinen Wechselwirkungen mit nächsten Nachbarn bestimmt sind, was die Deutung der Suszeptibilitätsmessungen stark vereinfacht. Das in Abbildung 5.26 dargestellte bekannte Zustandsdiagramm von Co-Y

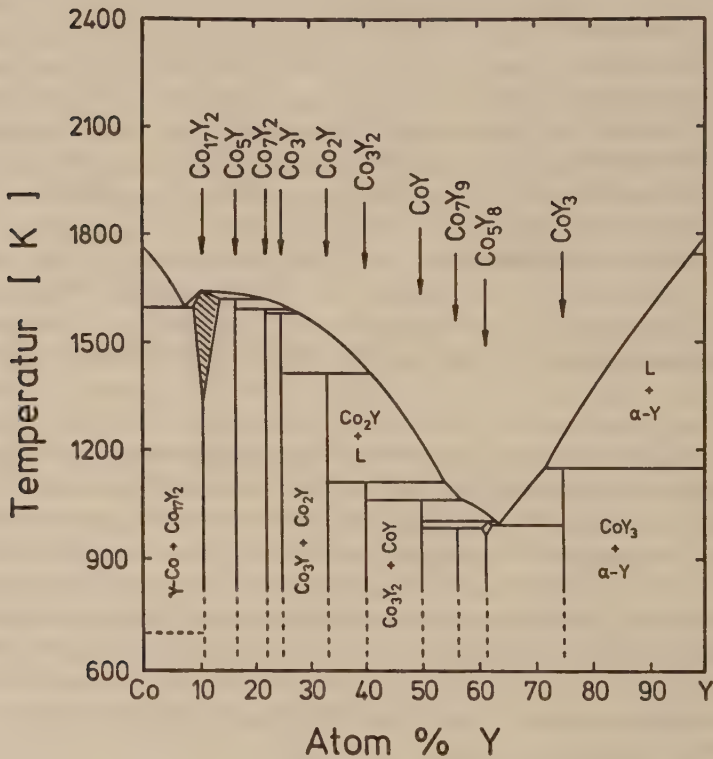


Abb. 5.26 : Zustandsdiagramm von Co-Y (nach (74))

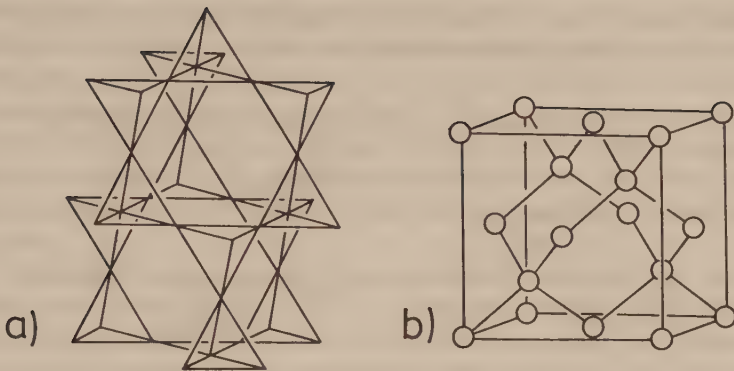


Abb. 5.27 : Substruktur der a) Co-Atome, b) Y-Atome in der Co_2Y Laves Phase (nach (93))

weist 10 intermetallische Verbindungen auf, die alle bis auf Co_{17}Y_2 inkongruent über peritektische Reaktionen aufschmelzen. Die Co-reiche Seite ist durch mehrere in ihrer Stöchiometrie dicht benachbarte Laves-Phasen geprägt, die häufig dort anzutreffen sind, wo kleine und große Atome in einem Kristallgitter zusammengepackt werden müssen. Das zur Bildung der Laves-Phasen ideale Atomradienverhältnis liegt bei 1.225. Im Co-Y System beträgt es 1.42, was beispielsweise beim Co_2Y zu Y-Y Abständen führt, die kleiner sind als die im reinen Metall. Dagegen bleiben die Co-Co Abstände davon unbeeinflusst (93). Die Vielfalt der Laves-Phasen entsteht durch verschiedene Stapelfolgen dicht gepackter und untereinander vernetzter Co-Tetraeder, deren Flächen mit Y-Atomen dekoriert sind, die wiederum untereinander eine dichtgepackte Gerüststruktur bilden, in welche die Co-Tetraeder wie große Moleküle integriert sind (Abb. 5.27) (94).

Der Glasbereich des Co-Y Systems reicht von 10 bis 70 at% Y, d. h. vom hochschmelzenden Co_{17}Y_2 bis über das tiefe Eutektikum bei 63 at% Y hinaus (95,96,97). Die Amorphisierung kann durch Aufdampfen, DC-Sputtern oder schnelles Ab-

schrecken aus der Schmelze erreicht werden. Letzteres ist aber nur in einem begrenzten Bereich von ca. 20 at% um die eutektische Konzentration möglich (95).

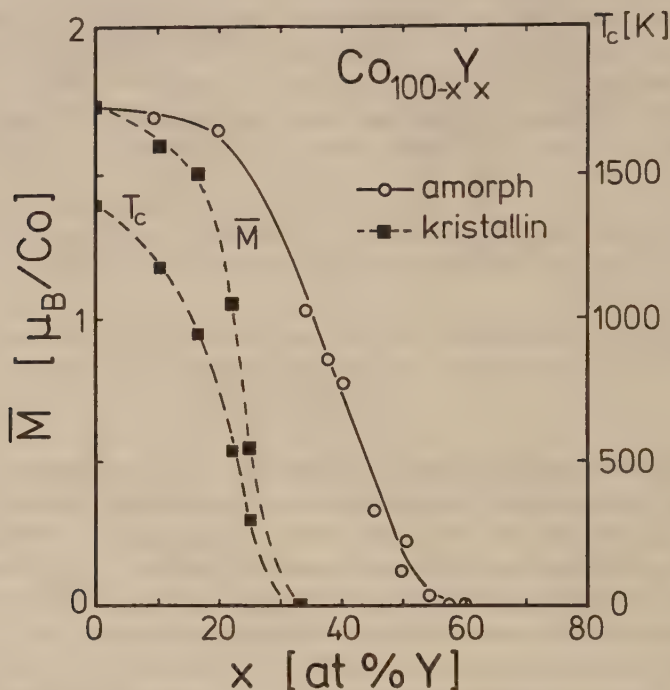


Abb. 5.28 : Mittleres magnetisches Moment $\bar{M}$ pro Co-Atom und ferromagnetische Curie-Temperatur T_c für kristalline und amorphe Co-Y Legierungen (92,95)

Die Abbildung 5.28 zeigt zunächst für Kristalle die starke Konzentrationsabhängigkeit der ferromagnetischen Curie-Temperatur T_c und des mittleren magnetischen Moments $\bar{M}$ pro Co-Atom (unterbrochene Kurven), die durch die chemische Wechselwirkung der Y-Atome mit den Co-Tetraedern verursacht wird. Ab ca. 30 at% Y haben die Co-Atome kein magnetisches Moment mehr; z. B. ist Co₂Y nur noch ein stark austausch-

verstärkter Pauli-Paramagnet (98). Im amorphen Zustand, wo die Zuordnung der Y-Atome zu Co-Tetraedern nicht so perfekt ist wie im Kristall, wird das Co-Moment bei gleicher Konzentration größer und verschwindet erst bei ca. 60 at% Y (95) (durchgezogene Kurve in Abbildung 5.28). Die ferromagnetische Curie-Temperatur scheint im Glas immer größer zu sein als im Kristall, kann aber wegen Einsetzen der Kristallisation besonders bei kleinen Y-Konzentrationen nicht gemessen werden.

Buschow deutete die Konzentrationsabhängigkeit des mittleren magnetischen Moments in amorphen Proben mit einem Nahordnungsmodell. Er kam zu dem Ergebnis, daß ein Co-Atom nur dann ein magnetisches Moment trägt, wenn es von mindestens 8 nächsten Co-Nachbarn umgeben ist (92). Dabei wird allerdings die recht grobe Annahme gemacht, daß es nur zwei diskrete Zustände für das Moment gibt. Das volle Moment soll dann beim Unterschreiten einer Mindestzahl von Co-Nachbarn abrupt verschwinden. Außerdem soll die Nachbarkoordination unabhängig von der Konzentration sein.

Im sog. Ladungstransfer-Modell wird die Konzentrationsabhängigkeit des Co-Moments gemäß Gleichung (5.1) auf die Abgabe von 1.41 Elektronen pro Y-Atom in das starre 3d-Band des Co zurückgeführt. Dieser Elektronen-Transfer ist im amorphen Fall reduziert (97). Eine solche Ladungspolarisierung konnte jedoch durch Photoemissions- und Mössbauer-Experimente nicht bestätigt werden (99).

Moruzzi et al. finden in Bandstrukturrechnungen eine empfindliche Abhängigkeit des Co-Moments vom Wigner-Seitz-Radius und damit vom interatomaren Abstand (100). Unterhalb einer kritischen Co-Co-Distanz, die im kristallinen Fall fast erreicht wird, bricht das Moment sprunghaft zusammen. Für amorphe Co-Y Legierungen wird wegen ihrer geringeren Dichte ein stabiles Moment erwartet.

Die in Kapitel 2.2. erwähnten Bandstrukturrechnungen für amorphe Co-Y Legierungen zeigen, daß die lokale Zustandsdichte des Co empfindlich von der Anzahl nächster Y-Nachbarn abhängt, was auch durch NMR-Messungen an amorphem $\text{Co}_{0.91}\text{Y}_{0.09}$ bestätigt wurde (37). Auch das aus der lokalen Zustandsdich-

te abgeleitete Moment pro Co-Atom stimmt für amorphes Co_2Y zufriedenstellend mit den Experimenten überein (34). Die Zunahme des Co-Moments beim Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand kann demnach entweder durch eine Zunahme der Co-Co Assoziationen oder eine Abnahme der Y-Nachbarn verursacht sein. Beim peritektischen Aufschmelzen von Laves-Phasen könnten sich zunächst auch Co-Assoziationen mit einer Nahordnung bilden, die den stöchiometrisch benachbarten aber höher schmelzenden Phasen entspricht. Da nach Tabelle 5.8 die mit dem kristallinen Zustand verbundenen Schmelzwärmen nicht mehr als 3-4 % der gesamten Kohäsionsenergie betragen, ist anzunehmen, daß diese Assoziate bis in die Schmelze hinein, wenn auch stark fluktuierend, im Mittel erhalten bleiben. Da üblicherweise bei der Glasherstellung die Schmelze aus diesem Temperaturbereich dicht über der Liquidus-Linie abgeschreckt wird, sollten Symmetrie und Stabilität dieser Assoziate einen wichtigen Einfluß auf die Eigenschaften des Glases haben (101). Diese Assoziationen sollten auch bei kleinen Y-Konzentrationen bis zum Co_{17}Y_2 in der Schmelze vorhanden sein, könnten sich aber wegen der hohen Liquidus-Temperatur und dem damit besseren Diffusionsausgleich während des Abschreckens umordnen, so daß in diesem Konzentrationsbereich amorphe Proben nur durch andere Techniken herstellbar sind. Wegen der vorher besprochenen Abhängigkeit des Co-Moments von seiner atomaren Umgebung sollten derartige Veränderungen mit magnetischen Messungen nachweisbar sein.

Bisher sind oberhalb 600 K noch keine magnetischen Suszeptibilitätsmessungen von Co-reichen Co-Y Legierungen bekannt. Kristalline Fe-Y Verbindungen, deren Suszeptibilität bis 1400 K gemessen wurde, zeigten bei hohen Temperaturen CW-Verhalten (102). Das Verhältnis von paramagnetischem Moment zu Sättigungsmoment pro Fe-Atom ist ungefähr 2 (103).

5.3.2. Messungen der Hochtemperatur-Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität der in Tabelle 5.9 zusammengestellten Co-Y Legierungen wurde mit Heizraten von 2 bis 3 K/min bis maximal 2100 K gemessen.

x / at% Y	Masse / g	Tiegelsystem
9.0	2.730	AL23/Mo
25.0	2.680	AL23/Mo
30.0	2.441	ZR23/Mo
33.3	1.260	BN/Mo

Tabelle 5.9 : Zusammenstellung der Co-Y Proben

Bei allen diesen Legierungen folgt die magnetische Suszeptibilität im geschmolzenen Zustand exakt und im festen Zustand näherungsweise dem Curie-Weiss Gesetz. Strukturelle Phasenumwandlungen machen sich als starke Suszeptibilitätsänderungen bemerkbar. Die gemessenen Umwandlungstemperaturen stimmen gut mit dem bekannten Zustandsdiagramm in Abbildung 5.26 überein.

Die Abbildungen 5.29 bis 5.31 zeigen die gemessenen Temperaturabhängigkeiten der reziproken magnetischen Suszeptibilität für die Proben mit 9, 30 und 33.3 at% Y. Alle Kurven können vom Schmelzpunkt bis zu sehr hohen Temperaturen ein makellooses Curie-Weiss Verhalten vorweisen, was bei der Co-reichen Probe auch in die unterkühlte Schmelze hinein bis zum Erstarrungspunkt erhalten bleibt. Offenbar finden hier, im Gegensatz zum Co-B System, in der Schmelze keine magnetisch relevanten Veränderungen der Co-Nahordnung statt.

Interessant ist auch, daß die inverse magnetische Suszeptibilität von $\text{Co}_{0.91}\text{Y}_{0.09}$ in Abbildung 5.29 ebenso wie in reinem Co beim Schmelzen zunimmt, d. h. die Suszeptibilität selbst nimmt ab. Vor dem Erstarren unterkühlt diese Probe nur etwa 100 K, was auch durch vorhergehendes verschieden

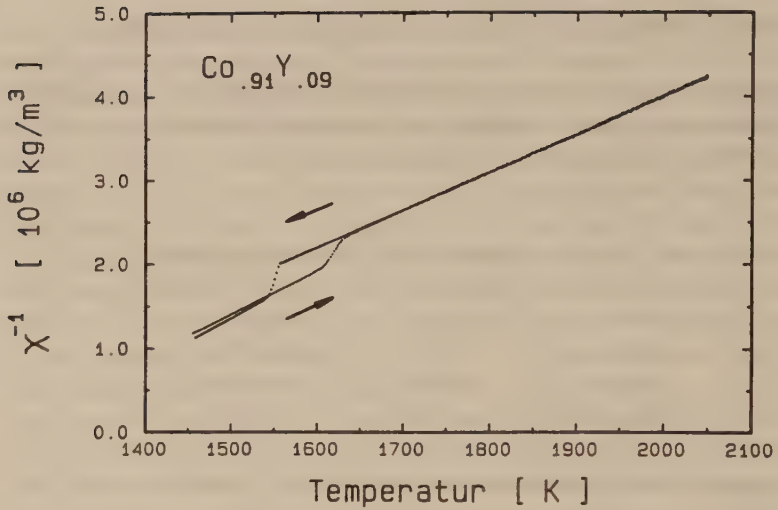


Abb. 5.29 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Co}_{0.91}\text{Y}_{0.09}$

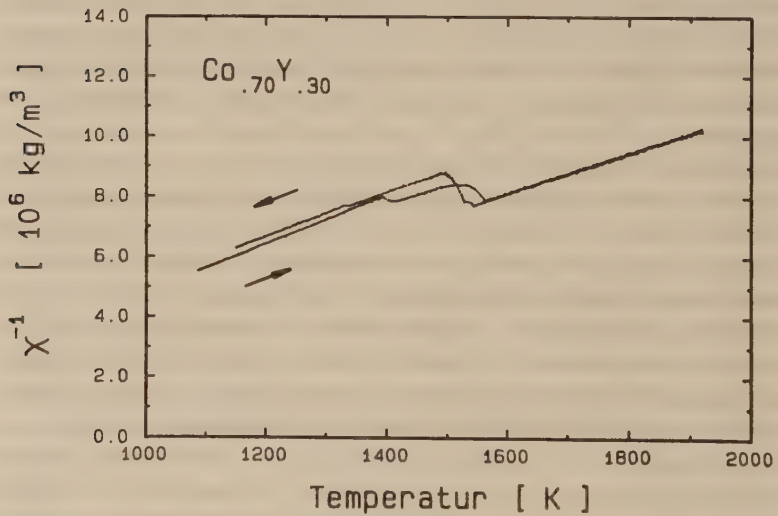


Abb. 5.30 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Co}_{0.70}\text{Y}_{0.30}$

starkes Erhitzen der Schmelze nicht beeinflusst wird. Andererseits wird die Suszeptibilität der Legierungen mit 25 und mehr Atomprozent Y am Schmelzpunkt größer (z. B. 30 at% Y in Abb. 5.30). Dies kommt anscheinend vom Aufschmelzen der Co-reichen Phasen, die sich nach dem Hebel-Gesetz bei der peritektischen Reaktion gebildet haben und die bei steigender Temperatur nacheinander aufschmelzen. Beim Primärerstarren unterkühlt die Schmelze nur etwa 10 K, unabhängig von der vorangegangenen Maximal-Temperatur der Schmelze. Dagegen läuft die peritektische Reaktion beim Abkühlen bei ca. 50 K tiefer liegenden Temperaturen als beim Aufheizen ab.

Im festen Zustand sind die Suszeptibilitätskurven der gemessenen Legierungen beim Aufheizen und Abkühlen verschieden. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Y-Konzentration, ist aber auch nach mehreren Meßzyklen völlig reversibel, so daß er nicht mit Reaktionen der Proben mit dem Tiegel erklärt werden kann. Seine Ursache liegt vielmehr bei der Nichtgleichgewichts-Morphologie, die sich wegen diffusionshemmender Halo-Bildung bei peritektischen Reaktionen häufig einstellt [104]. Dadurch hat sich nach Abschluß des Erstarrens ein Überschuß der Co-reichen Primärphase gebildet, so daß nach der Lever-Regel die zuletzt kristallisierende Matrix mit Y angereichert wird. Dies führt dann natürlich auch zur Beobachtung anomaler Suszeptibilitätswerte in diesem Temperatur- und Konzentrationsbereich. Da beim langsamen Aufheizen längere Zeiten für die Diffusion zur Verfügung stehen, liegen diese Suszeptibilitätskurven den Gleichgewichtswerten näher und wurden deswegen auch zur Bestimmung der CW-Parameter benutzt. Mit steigender Y-Konzentration sinkt die Erstarrungstemperatur immer mehr ab, so daß der Diffusionsausgleich immer weniger gelingt und die Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve immer größer wird. Darum wurden für den kristallinen Zustand die magnetischen Parameter nur bei kleinen Y-Konzentrationen (< 25 at% Y) bestimmt.

Oberhalb des Schmelzpunkts ist, wie schon erwähnt, der Temperaturverlauf der inversen Suszeptibilität bei allen gemessenen Legierungen linear und reversibel. Ein Abknicken der Suszeptibilität wurde nicht beobachtet, insbesondere

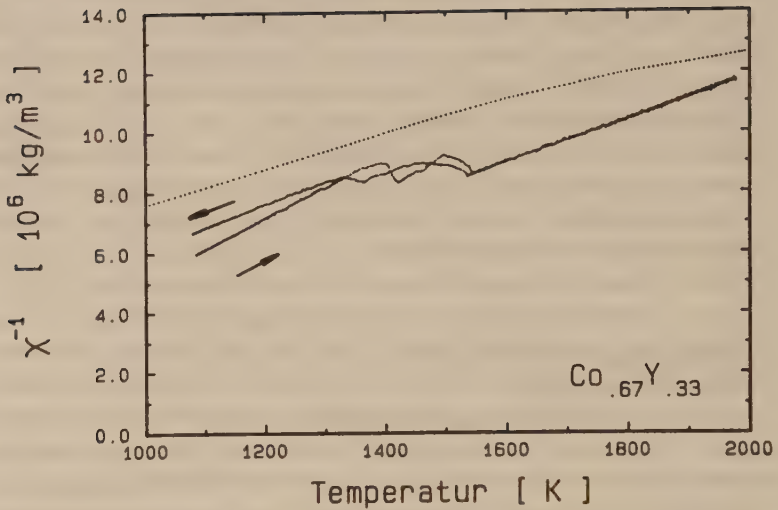


Abb. 5.31 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von Co_2Y mit berechneten Werten (punktierte Kurve) von Yamada et al. (98)

nicht bei den in Kapitel 5.2. und 5.1.2. besprochenen Temperaturen T^* und T^{**} . Der beim reinen Co bei T^{**} beobachtete Effekt ist schon bei der Y-ärmsten Legierung, die gemessen wurde (9 at% Y), völlig verschwunden. Besonders interessant ist auch, daß bei diesem geringen Zusatz von Y, wie später gezeigt werden wird (Abb. 6.9), von vornherein das etwas größere Moment pro Co-Atom gemessen wird, das sich in der reinen Co-Schmelze erst oberhalb der Temperatur T^{**} einstellt.

Die Meßkurven der inversen magnetischen Suszeptibilität für $\text{Co}_{.67}\text{Y}_{.33}$ liegen in Abbildung 5.31 unter dem Verlauf, den Yamada et al. (98) für kristallines Co_2Y theoretisch (punktierte Kurve) aus dem Bandmodell unter Berücksichtigung von Spinfluktuationen vorausgesagt haben. Da diese Theorie den Grundzustand bei $T = 0 \text{ K}$ behandelt, ist ihre Anwendbar-

keit bei sehr hohen Temperaturen oder gar in der Schmelze fragwürdig. Curie-Weiss Verhalten wurde übrigens auch bei Fe-Y und Co-Gd Legierungen bei hohen Temperaturen beobachtet (102,103).

Zur Beschreibung des flüssigen Zustands könnten eher solche Überlegungen zutreffen, die bei der Berechnung von Zustandsdichten für das amorphe Co_2Y von einer dicht gepackten Zufallsstruktur ausgehen (34). Für diese Modelle sind jedoch bisher noch keine Berechnungen für χ in der Literatur zu finden. Qualitativ wäre für die Schmelze zu erwarten, daß wie im amorphen Zustand die Zustandsdichte an der Fermi-Kante größer ist als im Kristall, wodurch der beobachtete Anstieg der Suszeptibilität beim Aufschmelzen erklärt werden könnte.

Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment, die auch bei kristallinem Co_2Y gefunden wurden, können auch durch Ungenauigkeiten in der Probenstöchiometrie verursacht sein, da die Präparation einphasiger Proben sehr schwierig ist und ein geringer Co-Überschuß zur Segregation des magnetisch ordnenden Co_3Y führt (105). Hier kann auch die Ursache für Unterschiede in den Suszeptibilitätsmessungen liegen, die von verschiedenen Autoren an Co_2Ti , Co_2Zr und Co_2Hf vorgenommen wurden (106). Konzentrationsschwankungen von bis zu 0.5 at% sind dabei durchaus denkbar.

In Abbildung 5.32 ist die Konzentrationsabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von Co-Y Legierungen bei drei charakteristischen Temperaturen in der Schmelze und für den Kristall bei 1373 K dargestellt. Diese Kurven haben qualitativ einen ganz ähnlichen Verlauf, wie die in Abbildung 5.23 für Co-B Schmelzen bei den gleichen Temperaturen gemessen.

Auch die molaren Curie-Konstanten, die aus den CW-Geraden abgeleitet wurden, haben in Abbildung 5.33 einen ähnlichen Konzentrationsverlauf wie die in Abbildung 5.24 für Co-B Legierungen im Temperaturbereich über dem Knickpunkt T^* . Die im Co-B System direkt oberhalb der Schmelztemperatur und im Bereich der eutektischen Reaktion beobachteten Anomalien wurden in Co-Y Schmelzen nicht gefunden. Sogar die Extrapo-

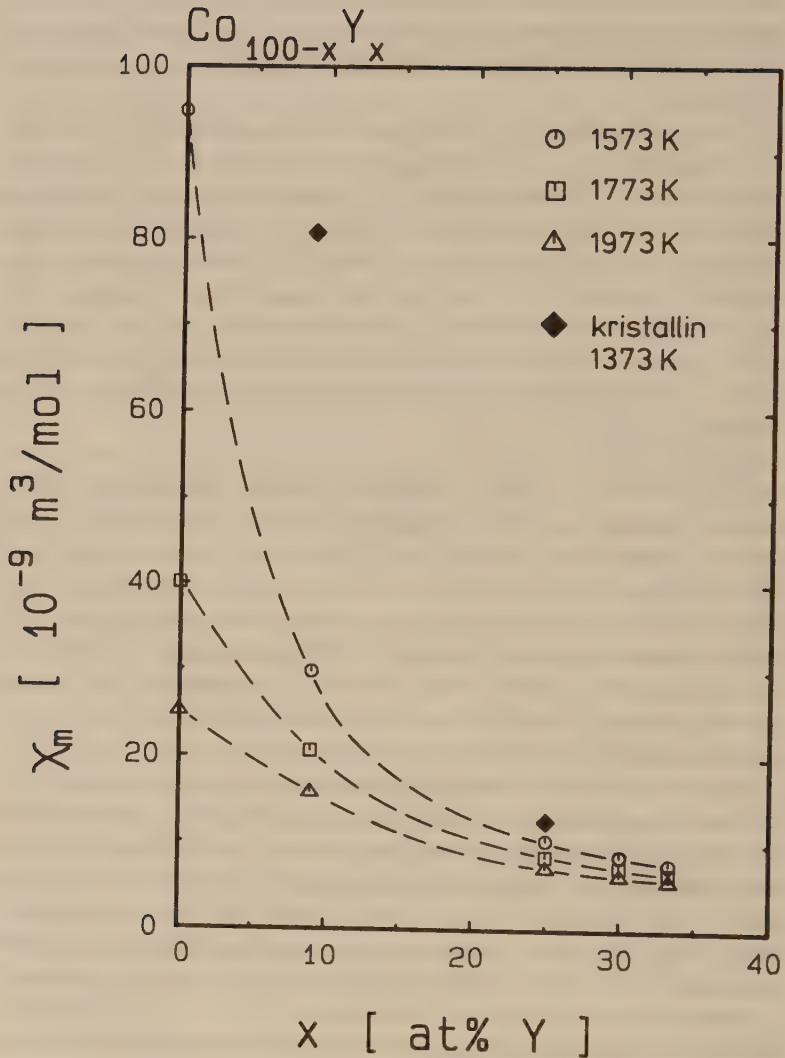


Abb. 5.32 : Molare magnetische Suszeptibilität von Co-Y Legierungen für 3 charakteristische Temperaturen im geschmolzenen Zustand und für 1373 K im kristallinen Zustand

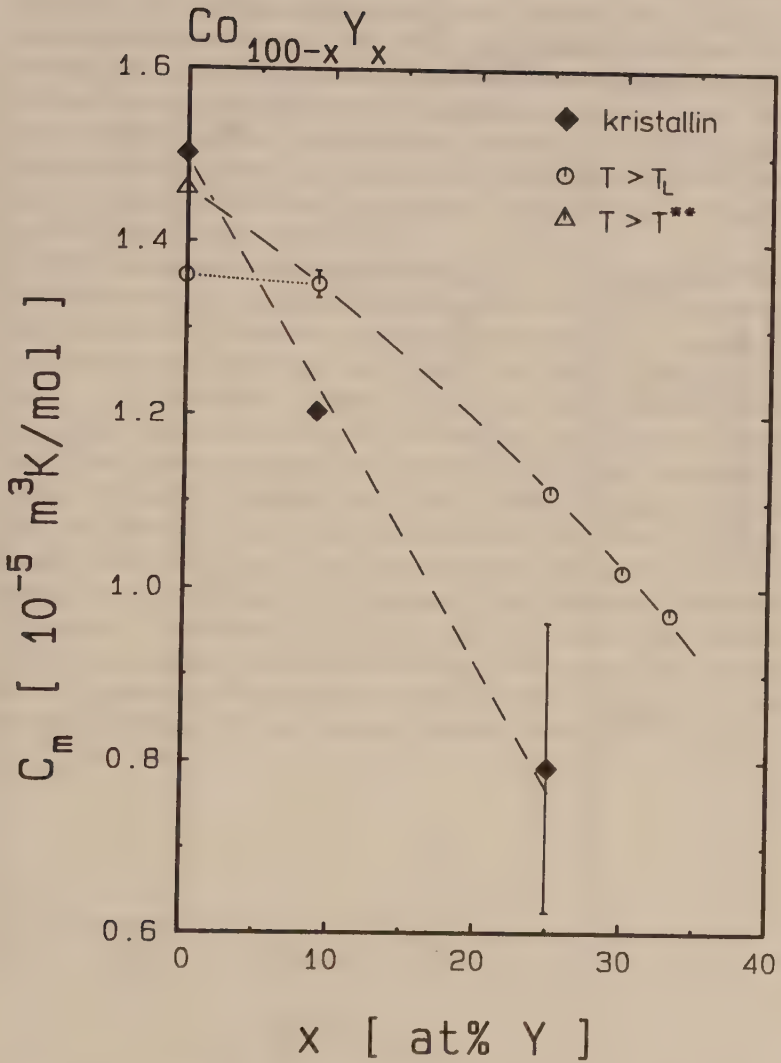


Abb. 5.33 : Molare Curie-Konstante als Funktion der Y-Konzentration in der Schmelze und im Kristall (△: reines Co für $T > T^{**}$)

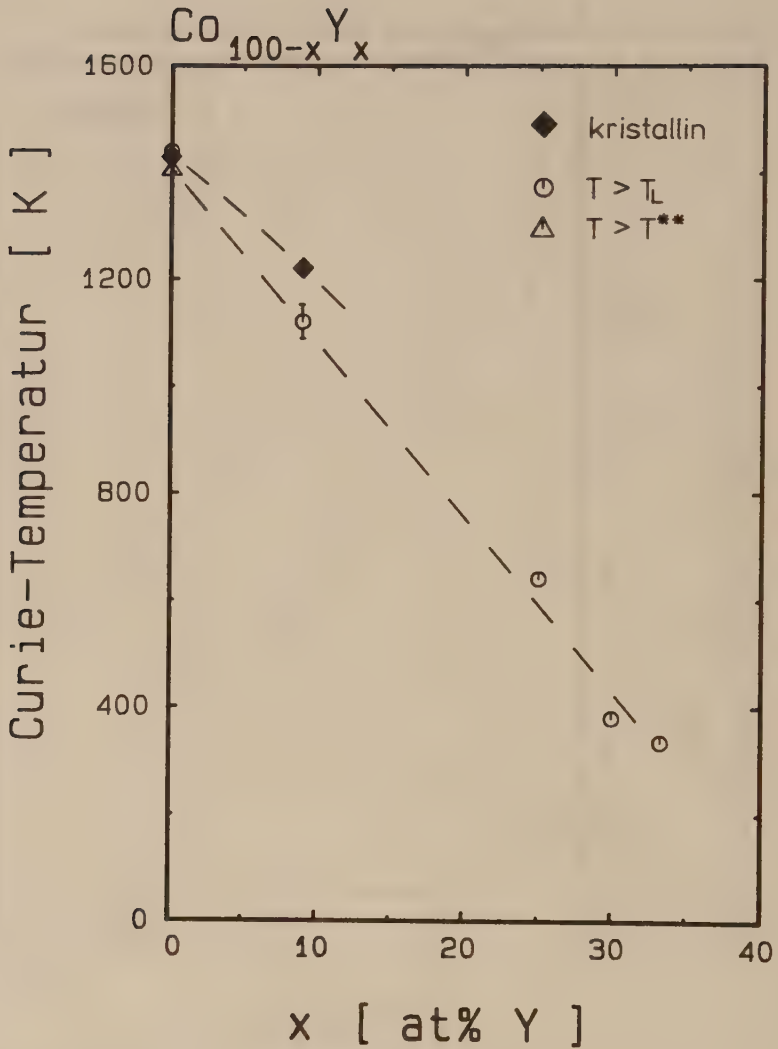


Abb. 5.34 : Paramagnetische Curie-Temperatur als Funktion der Y-Konzentration in der Schmelze und im Kristall (Δ : reines Co für $T > T^{**}$)

lation zu $x = 0$ at% Y läßt für reine Co-Schmelzen direkt oberhalb des Schmelzpunkts einen viel höheren Wert erwarten als tatsächlich zu beobachten ist. Da dieser höhere Wert im reinen Co und im Co-B System ($x \leq 20$ at% B) erst oberhalb der zweiten Knick-Temperatur angenommen wird, liegt der Schluß nahe, daß Co-B Schmelzen im tiefer liegenden Temperaturbereich eine chemische Nahordnung ausbilden, die für das Co-Y wegen der anderen chemischen Bindungsverhältnisse in der Schmelze nicht existieren.

Die Konzentrationsabhängigkeit der paramagnetischen Curie-Temperatur im geschmolzenen Zustand wird in Abbildung 5.34 gezeigt. Sie sinkt wie beim Co-B linear mit der Y-Konzentration, extrapoliert aber erst bei ca. 50 at% Y auf Null. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch geschmolzenes $\text{Co}_{1-x}\text{La}_x$, wo das Co ab ca. 58 at% La unmagnetisch wird (107). Bei geschmolzenen Co-B Legierungen ist die Konzentrationsabhängigkeit stärker und θ wird schon ab ca. 32 at% B negativ. Der aus den schon zuvor angeführten Gründen nur bei einer Legierung mit 9 at% Y genau bestimmte Wert von θ ist größer als im geschmolzenen Zustand. Die Konzentrationsabhängigkeit zu höheren Y-Gehalten sollte ähnlich wie die der ferromagnetischen Curie-Temperatur in Abbildung 5.28 sein, d. h. θ sollte stärker mit der Konzentration abnehmen als in der Schmelze und ab ca. 30 at% Y negativ werden.

6. Diskussion

Die magnetische Suszeptibilität der bei dieser Arbeit gemessenen Legierungen folgt im geschmolzenen Zustand über große Temperaturbereiche dem Curie-Weiss Gesetz. Dieses Verhalten wurde bisher für fast alle geschmolzenen 3d-Übergangsmetalle und deren Legierungen gefunden (45,51,54,56,57,108), ist aber in einfachen Band-Modellen nicht verständlich. Gründe hierfür werden in Kapitel 6.1. diskutiert.

Im anschließenden Kapitel wird dann versucht, aus den gemessenen Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten der magnetischen Eigenschaften Aussagen zu machen über die Atomanordnungen um die Co-Atome herum. Mit bereits bekannten Informationen aus Untersuchungen der Struktur und nahordnungsempfindlicher Eigenschaften von kristallinen, amorphen und geschmolzenen Legierungen soll ein Strukturdiagramm der Schmelze entworfen werden, das in Einklang mit den eigenen magnetischen Messungen steht.

6.1. Magnetismus von Co und Co-Legierungen

Da bekannterweise im festen Zustand der Magnetismus von Co und Co-reichen Legierungen durch Eigenschaften der 3d-Bandelektronen geprägt wird (10), liegt auch für den geschmolzenen Zustand die Anwendung des Band-Modells nahe. Als eine Alternative steht das Modell der an den Ionenrümpfen lokalisierten Elektronen zur Verfügung, das sich besonders für den Magnetismus der Seltenerdmetalle eignet. Das Beobachten von Curie-Weiss Verhalten der magnetischen Suszeptibilität ist für die Entscheidung zwischen beiden Modellen kein ausreichendes Kriterium. Als empirische Entscheidungshilfe haben Rhodes und Wohlfarth (109) das in Abbildung 6.1 dargestellte Schema vorgesehen, wo das Verhältnis von aus der Curie-Konstanten nach Gleichung (2.1) und (2.4) berechnetem Spinwert q_c zu dem aus dem Sättigungsmoment bei $T = 0$ K pro Übergangsmetallatom nach Gleichung (2.5) gewonnenen Wert q_s über der Curie-Temperatur aufgetragen wird (52). Eine ein-

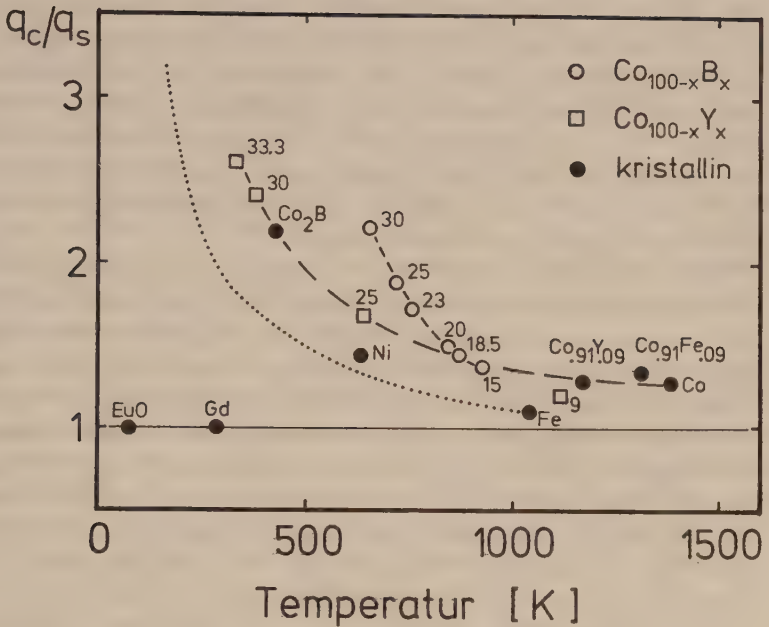


Abb. 6.1 : Rhodes-Wohlfarth Plot für Co-Legierungen im kristallinen und geschmolzenen (offene Symbole) Zustand

deutige Aussage ist aber erst unterhalb 500 K möglich, wo q_c/q_s für Spins von lokalisierten Elektronen eins und für solche von delokalisierten Elektronen größer wird (110).

In Abbildung 6.1 wurden in den Rhodes-Wohlfarth-Plot Daten für die bei dieser Arbeit gemessenen Proben zusammen mit einigen Literaturwerten eingetragen (110). Werte für den geschmolzenen Zustand (offene Symbole) von Co-B und Co-Y Legierungen wurden folgendermaßen bestimmt. Da in der Literatur bisher noch keine ferromagnetischen Übergangsmetall-Schmelzen bekannt sind, wurden im Fall von Co-B Legierungen

für q_s und T_c die Werte amorpher Proben mit gleicher Stöchiometrie genommen. Diese Näherung scheint gerechtfertigt zu sein, da der amorphe Zustand einer eingefrorenen Schmelze sehr ähnlich ist (63), wobei jedoch mögliche Unterschiede der interatomaren Abstände und Nahordnung vernachlässigt werden. Da wegen der niedrigen Rekristallisationstemperaturen für amorphe Co-Y Legierungen keine T_c -Werte bekannt waren, wurde als Abschätzung die paramagnetische Curie-Temperatur des flüssigen Zustands benutzt.

Die damit bestimmten Werte von q_c/q_s für kristallines Co und Co-Legierungen sowie für geschmolzene Co-Y und Co-reiche Co-B Legierungen sind immer größer als eins, liegen aber auf einer gemeinsamen glatten Kurve, die oberhalb der aus der Literatur bekannten Kurve verläuft (in Abbildung 6.1 punktiert gezeichnet) (110). Das gleiche trifft auch für Temperaturbereiche oberhalb der Knick-Temperaturen T^* und T^{**} zu, wo q_c zwar größer, die Curie-Temperatur aber kleiner wird. Es ist deshalb anzunehmen, daß sowohl im geschmolzenen, als auch im kristallinen Zustand das gefundene CW-Verhalten nicht einfach mit der Lokalisierung der d-Elektronenspins erklärt werden kann.

Eine lineare Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität kann aber auch, wie in Kapitel 2.1. gezeigt wurde, im Spinfunktions-Modell gleich mit zwei alternativen Mechanismen beschrieben werden (8). Der Fall für schwach ferromagnetische Metalle kann bei Co und Co-reichen Legierungen wegen der experimentell beobachteten hohen Momente und Curie-Temperaturen sofort ausgeschlossen werden, so daß nur die temperaturinduzierte Lokalisierung oberhalb einer Sättigungstemperatur für longitudinale Spinfunktionen verbleibt (14). Das bedeutet dann, daß s_L^2 stark temperaturabhängig sein müßte, was nur bei einer kleinen longitudinalen Steifheitskonstante γ möglich ist. Für die ausgeprägten Maxima in der Zustandsdichte von Co und Co-Legierungen in der Art von Abbildung 2.4, die auch im geschmolzenen Zustand weitgehend erhalten bleiben, ist auf jeden Fall ein sehr großer Wert für γ zu erwarten. Schon für den festen Zustand von reinem Co zeigen Abschätzungen, daß γ sehr viel größer

ist als z. B. im Fall von CoS_2 , wo eine Lokalisierung schon bei tiefen Temperaturen auftritt (8). Da außerdem das Verhältnis q_c/q_s für den gesamten gemessenen Temperaturbereich größer als eins ist, sollte der Grenzfall einer Lokalisierung eigentlich noch nicht erreicht sein. Trotzdem könnten die Knick-Temperaturen T^* und T^{**} leicht mit der Sättigungstemperatur T^S in Verbindung gebracht werden, da diese von der Bandbreite und damit reziprok von der fünften Potenz des interatomaren Abstands abhängt (31), der in der Schmelze größer ist als im Kristall. Dann müßte allerdings oberhalb von T^S die Curie-Konstante kleiner werden, was die eigenen Messungen aber nicht gezeigt haben.

Eine denkbare Möglichkeit wäre dann entsprechend einer lokalen Bandtheorie oder dem Bild ungeordneter lokaler Momente, daß der longitudinale Anteil der Spinfluktuationen, zumindest über den bei dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich, nur sehr schwach von der Temperatur abhängt, so daß $\chi(T)$ im wesentlichen von transversalen Spinfluktuationen bestimmt wird. Dies entspricht einer temperaturinduzierten Entmagnetisierung von permanenten Momenten, die durch die lokale Zustandsdichte der Co-Atome geprägt sind. Letztere ist, wie schon in Kapitel 2.2. gezeigt wurde, von der atomaren Nahordnung um ein Co-Atom abhängig, so daß deren Veränderung auch zu Änderungen der magnetischen Parameter führen sollte.

6.2. Nahordnung und Koordination in der Schmelze

Da einerseits die Meßzeit der magnetischen Suszeptibilität (typ. 1 s) sehr groß gegenüber den Fluktuationen der Atome in der Schmelze (typ. $\approx 10^{-12}$ s) ist und andererseits das Probenvolumen ca. 10^{22} Atome enthält, werden aus den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen immer nur zeitlich und räumlich gemittelte Informationen erhalten, die den Eindruck stationärer Atomkonfigurationen oder Cluster entstehen lassen können, obwohl diese nicht existieren. Die atomare Nahordnung in der Schmelze ist im wesentlichen transients Nah-

tur, kann jedoch bevorzugte Atomanordnungen oder Assoziationen mit langer Lebensdauer einstellen. Zur Modellvorstellung von solchen Assoziaten sind bereits bekannte Strukturanalysen des geschmolzenen Zustands oder schnell abgeschreckter amorpher Proben als auch Strukturmodelle für monoatomare oder binäre Schmelzen hilfreich.

6.2.1. Co und Co-Fe

Wie im Kapitel 5. beschrieben, wurde im geschmolzenen Zustand von Co , $\text{Co}_{.91}\text{Fe}_{.09}$ und Co-B Legierungen (≤ 20 at% B) bei einer charakteristischen Temperatur T^{**} ein relativ scharfes Abknicken der magnetischen Suszeptibilität zu größeren Werten hin beobachtet (Abb. 6.2). T^{**} beträgt bei reinem Co 1933 K und sinkt beim Legieren leicht ab. Oberhalb dieser Temperatur wird das paramagnetische Moment von Co größer und die paramagnetische Curie-Temperatur θ kleiner.

Parallel zu diesem Effekt trat bei Heizraten von 2 bis 3 K/min eine zeitlich verzögerte Suszeptibilitätsänderung am Schmelzpunkt auf, wobei χ zunächst konstant bleibt, wie Abbildung 6.3 am Beispiel von reinem Co zeigt, und nicht sofort absinkt, wie beispielsweise unter gleichen Bedingungen beim Fe, das sogar eine 4 % größere Schmelzwärme besitzt. Letzteres wird eigentlich beim Aufschmelzen von Co auch erwartet, da der größer werdende Mengenanteil der Schmelze eine kleinere Suszeptibilität aufweist. Dieses Verhalten kann nur dadurch erklärt werden, daß beim Aufschmelzen die lokale Zustandsdichte des Co nicht sofort geändert wird, sondern erst nachdem die Kristallsymmetrie auf Kosten der Schmelzwärme aufgelöst wurde und die Proben temperatur weiter ansteigt. Das bedeutet dann, daß die Nahordnung zunächst wie im Kristall erhalten bleibt, wodurch die fast temperaturunabhängige Suszeptibilität zu erklären wäre, bei steigender Temperatur dann thermisch geändert wird, was zu dem schnellen Absinken der Suszeptibilität in Abbildung 6.2 führt. Dies wird auch durch die auffallend geringe Unterkühlung bei nur einigen Kelvin Überhitzung der Schmelze bestätigt, die

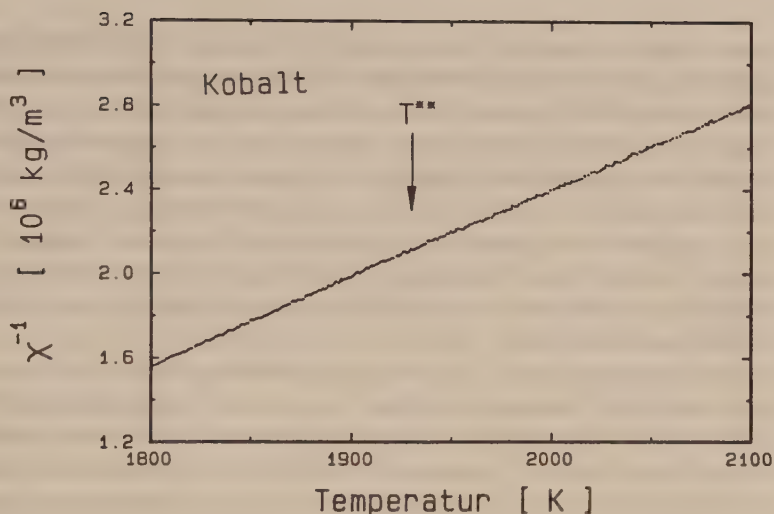


Abb. 6.2 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von geschmolzenem Co

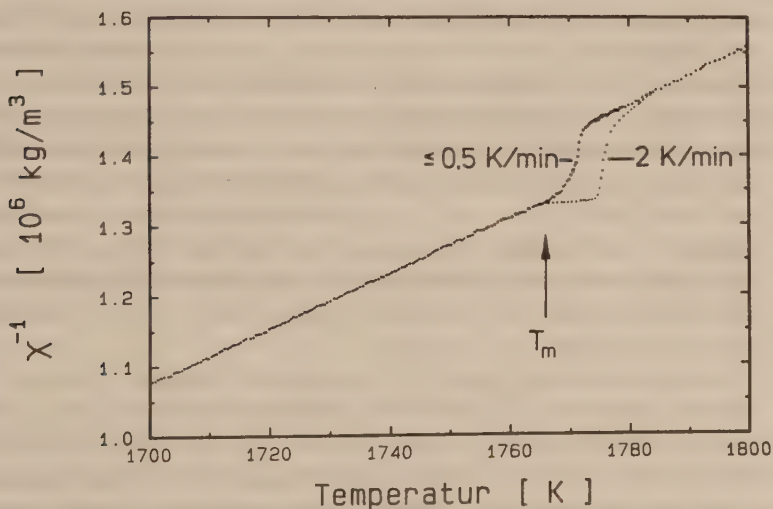


Abb. 6.3 : Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von Co im Bereich des Schmelzpunkts für zwei verschiedene Heizraten

auf Kristallkeime in der Schmelze hindeutet. Verglichen mit benachbarten Übergangsmetallen der Fe-Gruppe sind auch die nur kleinen Änderungen der magnetischen Parameter von Co beim Aufschmelzen Hinweise darauf, daß der nach Abzug der Schmelzenthalpie (15.5 kJ/mol [61]) verbleibende große Rest der gesamten Kohäsionsenergie von ca. 426 kJ/mol [44] die Nachbaratome in einer kurzreichweitigen Ordnung zusammenhält, deren Natur wesentlich von gleichen Elektronen-Orbitalen und damit auch ähnlichen Zustandsdichten wie im Kristall bestimmt wird.

Solange zugeführte Wärme nur als Schmelzwärme die langreichweitige Ordnung auflöst, scheinen direkt benachbarte Atome noch wie im Kristall koordiniert zu sein, sind aber wegen thermischer Ausdehnung und Fluktuationen nicht mehr dichtmöglich gepackt. Bildlich kann dies in einem Kugelmodell durch eine virtuelle Volumenvergrößerung der Nachbaratome veranschaulicht werden. Durch eine Reduzierung der Koordination bei steigender Temperatur und einem daraus resultierenden kleineren Nachbar-Abstand wird dann die lokale Zustandsdichte des Co so geändert, daß das Moment kleiner wird und damit die magnetische Suszeptibilität absinkt. Auch bei anderen monoatomaren Metallen wurde beim Aufschmelzen eine Reduzierung des nächsten Nachbar-Abstands festgestellt, obwohl das Volumen der Schmelze auch dort ca. 4 % größer als das des Kristalls ist [111]. Eine plausible Erklärung scheint eine Zunahme von Leerstellen zu sein [112], die beim Zusammenpacken der reduzierten Nahordnungs koordinationen eingefügt werden, um das Probenvolumen über größere Abstände füllen zu können.

Bekanntermaßen kann die thermische Volumenausdehnung in Flüssigkeiten zu strukturellen Änderungen führen [113]. Ein solcher Fall scheint bei der Temperatur T^{**} vorzuliegen, da die dort beobachtete Änderung der Temperaturabhängigkeit von χ mit einer mittels Röntgen-Strukturanalyse beobachteten Reduzierung der direkten Nachbar-Koordination Z_{asym} zwischen 1900 und 1950 K korreliert ist (Abb. 5.3). Zum einen führt eine Zunahme des nächsten Nachbar-Abstands, die hier zwar nicht mehr so stark wie oberhalb des Schmelzpunkts ist, zu

einer kleineren Bandbreite (31), zum anderen haben Bandstrukturrechnungen für kristallines und nach einer dichtesten Kugelpackung angeordnetes Co gezeigt (9,34), daß die Fermi-Energie E_F in der Nähe eines starken Maximums der Zustandsdichte $N(E)$ liegt und daß eine Reduzierung der Co-Koordination (simuliert durch Substitution von Co mit unmagnetischen Atomen) eine Verbreiterung dieses Maximums und ein Absinken von $N(E_F)$ bewirkt. Da die Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ als Maß für die Curie-Temperatur angesehen werden kann (39), führt dies zu einem kleineren θ , die lokale Verbreiterung des d-Bands um E_F zu einem größeren magnetischen Moment, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Dichtemessungen deuten ebenfalls auf eine Nahordnungsänderung im geschmolzenen Zustand hin, da der Absolutwert des Temperaturkoeffizienten um 1930 K größer wird (61). Die Koordinationsänderung bei T^{**} wird anscheinend nur von der thermischen Ausdehnung kontrolliert, da sie beim Aufheizen und Abkühlen reversibel bei der gleichen Temperatur erscheint und somit unabhängig von einem Keimbildungsprozeß ist.

Da ein solcher Effekt auch beim Legieren mit B oder Fe bis 20 bzw. 10 at% beobachtet wurde, bei einer Legierung mit 9 at% Y aber nicht mehr, scheint eine Abhängigkeit von der Größe des Legierungsatoms vorzuliegen, die im folgenden genauer analysiert werden soll.

Für eine Legierung $\text{Co}_{100-x}\text{A}_x$ - wobei A ein beliebiges Element darstellt - wird eine effektive Konzentration

$$\bar{x} = \frac{xV_A^{2/3}}{xV_A^{2/3} + (100-x)V_{\text{Co}}^{2/3}} \quad (6.1)$$

eingeführt (114), wobei V_A bzw. V_{Co} Molvolumina sind (115). Eine gleiche effektive Konzentration für verschiedene Legierungspartner von Kobalt ist dann ein Maß dafür, daß jedes Co-Atom von der gleichen mittleren Anzahl von Co-Nachbarn umgeben ist (99). Dies gilt streng genommen nur, wenn die atomare Anordnung statistischer Natur ist, was aber bei dem

hohen Wert von T^{**} angenommen werden kann. Mit den experimentell bekannten Grenzkonzentrationen, bei denen die Änderung der magnetischen Parameter bei T^{**} gerade noch auftritt, kann nun eine effektive Grenzkonzentration $\bar{x}_k$ bestimmt und mit den entsprechenden Werten bei anderen Legierungspartnern verglichen werden.

Beim Legieren von Co mit Fe wurde ein Abknicken der inversen Suszeptibilität noch bei 9 at% beobachtet, bei 25 at% hingegen nicht mehr (43). Dagegen führen bereits 9 at% Y zu einer Unterdrückung dieses Effekts. Für eine Legierung von Co mit B kann ein kritischer Grenzwert relativ genau mit $x_k = 20$ at% B angegeben werden, was nach Gleichung (6.1) zu einer effektiven kritischen Konzentration

$$\bar{x}_k = 16.7 \text{ at\%}$$

führt. Dieser Wert liefert umgerechnet auf Fe oder Y als Legierungspartner eine kritische Konzentration von 16.9 at% Fe bzw. 8.8 at% Y, was hervorragend zu den experimentell ermittelten Grenzkonzentrationen paßt.

6.2.2. Co-B

Da B diamagnetisch ist, sind die magnetischen Eigenschaften der Schmelze im wesentlichen von der lokalen Nahordnungsumgebung der Co-Atome abhängig. Dann kann aus der Curie-Konstante nach Gleichung (2.1) ein effektives paramagnetisches Moment pro Co-Atom bestimmt werden, dessen Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 6.4) im folgenden zur Charakterisierung der atomaren Nahordnung im geschmolzenen Zustand benutzt werden soll.

Abbildung 6.4 legt es nahe, zusätzlich zu der durch die Temperaturen T^* und T^{**} aufgeprägten Unterteilung Konzentrationsbereiche einzuführen, die von einer charakteristischen Konzentration $x^* = 20 \text{ at\% B}$ begrenzt werden.

Vom reinen Co bis zu $20 \text{ at\% B}$ sinkt das magnetische Moment der Schmelze für den Temperaturbereich unter T^* linear mit der B-Konzentration (Bereich 1).

Während paramagnetische Curie-Temperatur und Curie-Konstante gut auf die entsprechenden Werte von kristallinem Co_2B extrapolieren, zeigt p_{eff} dieses Verhalten nur näherungsweise. Der Grund liegt in einem Verhältnis von q_c zu q_s , das größer als eins ist und mit steigender B-Konzentration noch anwächst (Abb. 6.1).

Die Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Moments im Bereich 1 deutet zunächst darauf hin, daß Co- und B-Atome in ähnlicher Weise wie im Co_2B -Kristall miteinander wechselwirken, d. h. die Nahordnung in der Schmelze sollte der im kristallinen Zustand ähnlich sein. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Atomanordnung im flüssigen Zustand transien-ter Natur ist. Das bedeutet, daß eine stationäre Nahordnung, wenn überhaupt, dann nur auf wenige stark gebundene Nachbar-Atome beschränkt ist. Ein Vergleich der Momentreduktion im kristallinen und geschmolzenen Zustand ergibt eine ca. 35 % schwächere Wechselwirkung zwischen Co- und B-Atomen in der Schmelze. Dieser Wert stimmt gut mit dem aus Enthalpie-Berechnungen abgeleiteten Unterschied der Hybridisierungsenergien von festen und flüssigen p/d-Legierungen überein, was auch in der Schmelze auf die Existenz einer starken che-

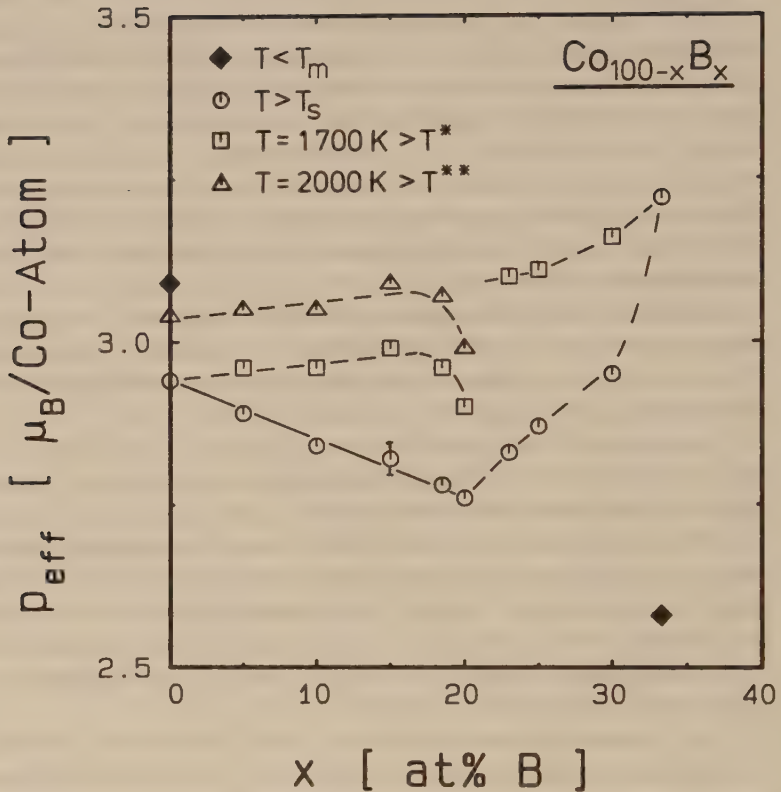


Abb. 6.4 : Paramagnetisches Moment pro Co-Atom als Funktion der B-Konzentration für verschiedene Temperaturen ($\odot$: direkt oberhalb der Erstarrungstemperatur, $\square$: oberhalb der ersten Knick-Temperatur T^* , $\triangle$: oberhalb der zweiten Knick-Temperatur T^{**})

mische Nahordnung hindeutet (4). Danach verursacht eine Hybridisierung von p- und d-Zuständen des B bzw. Co eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen ungleichen Atomen, die zu einer negativen Mischungsenthalpie führt, wodurch die Schmelze zu einer tieferen Temperatur stabilisiert als bei

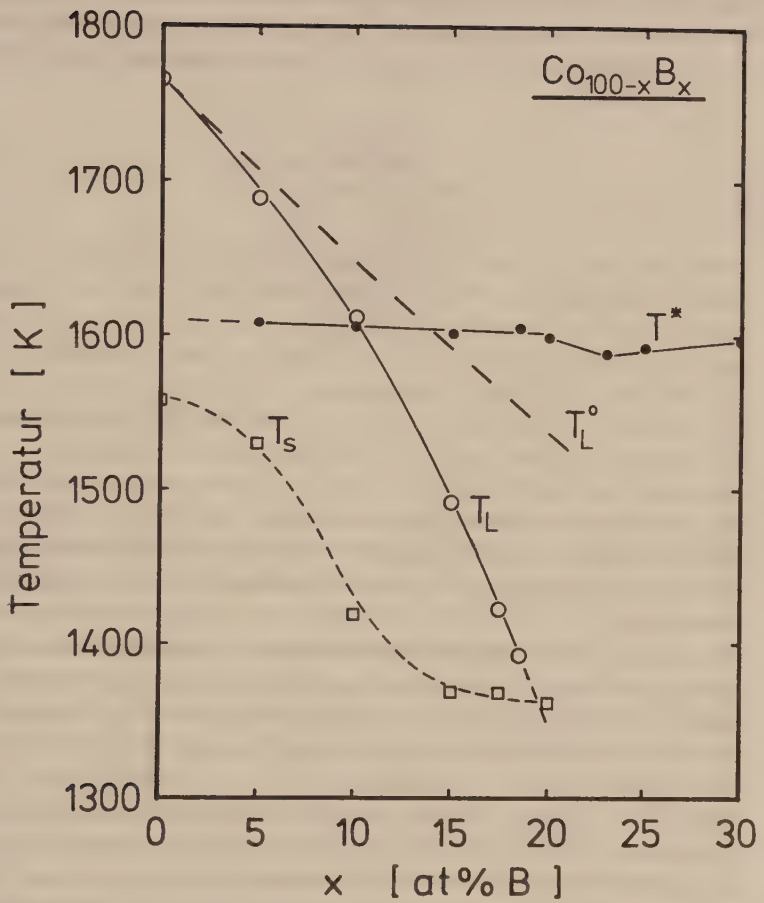


Abb. 6.5 : Liquidus-Temperatur (T_L^o : ideale Lösung; T_L : experimentelle Werte), minimale Erstarrungstemperatur T_S und charakteristische Temperatur T^* für Co-reiche Co-B Legierungen

einer idealen Mischung erwartet wird. Dies kann durch einen Vergleich von experimenteller Liquidus-Temperatur T_L , die aus den Suszeptibilitätsmessungen abgeleitet wurde und der im Rahmen eines Modells für ideale Lösungen nach Gleichung (6.2) berechneten Kurve $T_L^o(x)$ verifiziert werden [33].

$$T_L^o(x) = \frac{\Delta H_m^{Co} \cdot T_m^{Co}}{\Delta H_m^{Co} - R \cdot \ln(1-x) T_m^{Co}} \quad (6.2)$$

Dabei sind ΔH_m^{Co} und T_m^{Co} Schmelzwärme (15.5 kJ/mol) bzw. Schmelztemperatur (1765 K) von reinem Co; R ist die Gaskonstante. In Abbildung 6.5 sind T_L , T_L^o , T^* und die minimale Erstarrungstemperatur T_s als Funktion der B-Konzentration aufgetragen. Der große Unterschied zwischen T_L und T_L^o - bei der eutektischen Konzentration ca. 160 K, was einem relativen Unterschied von $\Delta T/T_L^o \approx 12\%$ entspricht - bestätigt die Hinweise auf chemische Nahordnung in Co-reichen Co-B Schmelzen. Dies wird außerdem gestützt durch die Existenz der intermetallischen Verbindungen Co_2B und CoB (3) sowie durch deren außergewöhnlich große negative Bildungsenthalpie [114,116].

Die bekannten strukturellen Daten von amorphen Co-B Legierungen (Kap. 5.2.1.) und auch die von anderen Übergangsmetall-Metalloid Systemen bekannten Resultate [32] legen es nahe, für die Anordnung von Co- und B-Atomen im Glas und in der Schmelze eine Atom-Assoziation anzunehmen, die auch schon für amorphe Fe-B Legierungen vorgeschlagen [28] und zufriedenstellend zur Interpretation von magnetischen Messungen an geschmolzenen Fe-B Legierungen benutzt wurde [55].

Abbildung 6.6 zeigt ein solches Co-B Assoziat, bei dem zwei B-Atome immer durch zwei Co-Atome voneinander getrennt sind und das durch starke chemische Wechselwirkungen stabilisiert auch in der Schmelze existieren sollte [21]. Die aus der geometrischen Anordnung und den bekannten Atomradien berechneten interatomaren Abstände sind mit den Werten von Tabelle 5.5 konsistent. Eine vergleichbare Einheit ist auch in kristallinem Co_2B zu finden, die bei einer Gitterkonstan-

te $a = 0.5015 \text{ nm}$ [117] einen B-B Abstand von 0.355 nm erlaubt, der gut mit der Größe von d_{BB} in Tabelle 5.5 übereinstimmt. Allerdings bilden beim Co_2B -Kristall die B-Atome in Richtung der c-Achse schon Ketten, ohne jedoch direkt benachbart zu sein.

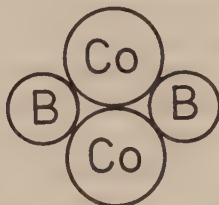


Abb. 6.6 : Co-B Assoziat

Da das magnetische Moment des Co-Atoms hauptsächlich von der Wechselwirkung mit nächsten B-Nachbarn, d. h. von deren Anzahl Z_{CoB} bestimmt wird, kann eine vergleichbare Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Parameter im kristallinen, amorphen und geschmolzenen Zustand nur dahingehend gedeutet werden, daß auch Z_{CoB} in allen drei Fällen in gleicher Weise mit steigender B-Konzentration verändert werden sollte. In Abbildung 6.7 ist die partielle Koordinationszahl Z_{CoB} für kristalline und amorphe Legierungen als Funktion der B-Konzentration aufgetragen. Außerdem sind noch Werte von Fujiwara et al. (24) eingezeichnet, die für eine relaxierte statistische Packung harter Kugeln Modellberechnungen durchgeführt haben. Chemische Nahordnung wurde dabei dahingehend berücksichtigt, daß innerhalb von Bereichen, die dem 1.3-fachen Durchmesser des Übergangsmetall-Atoms entsprechen, keine nächsten B-Nachbarn um ein B-Atom erlaubt waren.

Während die Koordination der Übergangsmetall-Atome untereinander und um die B-Atome sowohl experimentell als auch nach dem Strukturmodell nahezu konzentrationsunabhängig ist, nimmt Z_{CoB} mit wachsendem B-Gehalt stetig zu (Abb. 6.7).

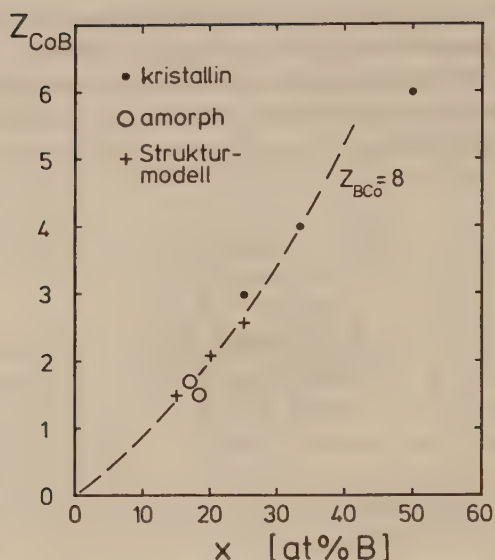


Abb. 6.7 : Partielle Koordinationszahl Z_{CoB} (●: kristallin [118,119], ○: amorph [85,86], +: Strukturmodell [24])

Deshalb wurde nach Gleichung (6.3) ein Mittelwert $Z_{\text{CoB}}(x)$ berechnet, wobei angenommen wurde, daß die Koordination von Co um B immer konstant und genau so groß wie beim kristallinen Co_2B ist ($Z_{\text{BCo}} = 8$).

$$Z_{\text{CoB}}(x) = Z_{\text{BCo}} \cdot x / (100 - x) \quad (6.3)$$

Diese Annahme scheint gerechtfertigt, da Strukturanalysen und Strukturmodell-Rechnungen diesen Wert nahezu konzentrationsunabhängig liefern [24,85]. Auffällig ist die gute Übereinstimmung von $Z_{\text{CoB}}(x)$ (gestrichelte Kurve in Abbildung 6.7) mit den experimentellen und nach dem Strukturmodell erhaltenen Werten. Das deutet darauf hin, daß die Atomanordnung im festen Zustand primär topologisch, d. h. durch

das Größenverhältnis der Atome bestimmt wird, während die chemische Nahordnung, wie sie beispielsweise das Assoziat von Abbildung 6.6 zeigt, eine zusätzliche Stabilisierung liefert.

Da oberhalb der Knick-Temperatur T^* das Co-Moment nicht von der B-Konzentration abhängt, scheint in diesem Bereich keine starke Co-B Wechselwirkung mehr vorzuliegen oder anders ausgedrückt, das Co-B Assoziat von Abbildung 6.6 sollte aufgelöst sein (Bereich 2). Die Bindungsenergie der Co- und B-Atome in diesem Assoziat kann damit durch die thermische Energie $k_B T^* = 2.21 \cdot 10^{-20}$ J abgeschätzt werden.

Da T^* nahezu unabhängig von der B-Konzentration ist (Abb. 6.5), wechselwirken die Assoziante offensichtlich nicht mit benachbarten Umgebungsatomen, d. h. beim Zulegieren von B lagern sich keine weiteren B-Atome mehr an, so daß jedes Co-Atom nur von maximal zwei B-Atomen benachbart sein kann. Dies ist nach Abbildung 6.7 unter der Annahme einer konstanten Koordination von Co um B ($Z_{\text{BCo}} = 8$) nur bis zu der charakteristischen Konzentration $x^* = 20$ at% B möglich und erklärt somit die Änderung der Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Parameter bei x^* für Temperaturen, die kleiner als T^* sind.

Bei B-Konzentrationen über 20 at% (Bereich 3), wo Strukturanalysen am Beispiel von geschmolzenem Fe-B eine Abweichung von der Nahordnung des amorphen Zustand andeuten (84), nimmt das magnetische Moment mit steigender B-Konzentration zu und zwar doppelt so stark wie es im Bereich 1 abnahm. Das bedeutet nach den zuvor dargelegten Modellvorstellungen, daß ab 20 at% B weitere der Schmelze zugefügte B-Atome keine Co-B Assoziante mehr bilden, sondern zu deren Auflösung führen. Wie die starke Zunahme des magnetischen Moments pro at% B zeigt, löst jedes B-Atom gerade ein Assoziat auf, d. h. ab ca. 30 at% B sollten keine Co-B Assoziante mehr in der Schmelze vorhanden sein. Eine höhere Koordination in der Schmelze als zwei B um ein Co führt wahrscheinlich wegen der hohen Beweglichkeit von Atomen und Assoziaten zu einer Bildung von B-B Nachbarn, was dann auf Kosten der Co-B Bindung geht. Solche B-Assoziationen treten im amorphen Zustand

nicht auf und sind im Kristall erst ab 50 at% bekannt, führen dort aber z. B. beim Monoborid zu einer 15 % größeren Bildungsenthalpie als beim Co_2B (116). Ein Fehlen von Co-B Assoziaten ist auch der Grund, warum einerseits die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Co_2B sich in der Schmelze nicht ändert, andererseits aber die magnetischen Parameter beim Aufschmelzen so drastische Änderungen zeigen. Offensichtlich brechen hier die Co-B Bindungen bereits am Schmelzpunkt auf. Im Bereich von 20-30 at% B sind jedoch noch genügend Co-B Assoziate vorhanden, die sich bei T^* auflösen. Dies führt für $x > 20$ at% B allerdings zu einem höheren magnetischen Moment der Co-Atome als bei kleineren B-Konzentrationen. Ursache dafür können B-Assoziationen sein, die zum einen die Abstände zwischen den Co-Atomen vergrößern, zum anderen die Co-Koordination verringern, was bei Legierungen von Co mit bis zu 20 at% B erst oberhalb von T^{**} der Fall ist. Für diese Vermutung spricht außerdem, daß sich bei dieser Temperatur die Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Moments nicht ändert.

Im Konzentrationsbereich um 20 at% B und oberhalb von T^* (Bereich 4) sinkt das magnetische Moment als Funktion der B-Konzentration unerwartet ab, wobei gleichzeitig die Reduzierung der paramagnetischen Curie-Temperatur (Abb. 5.25) schwächer wird als bei kleineren B-Konzentrationen. Auf den ersten Blick scheinen hier die in den benachbarten Konzentrationsbereichen schon aufgelösten Co-B Assoziate teilweise bis zu hohen Temperaturen stabilisiert zu werden. Eine mögliche Erklärung liefert das Modell einer statistischen dichten Kugelpackung von Co-Atomen, wie sie Bernal für monoatomare Schmelzen postuliert hat (23), deren große polyedrischen Löcher mit den 30 % kleineren B-Atomen besetzt sind. Polk konnte zeigen, daß dies gerade bis 20 at% Metalloidgehalt möglich ist (27). Es ist anzunehmen, daß bei kleiner Konzentration die B-Atome zunächst nur die größten Löcher besetzen, ohne daß eine Wechselwirkung mit Co-Atomen entsteht. Bei Annäherung an die maximale Besetzungskonzentration von 20 % müssen dann auch Löcher mit kleinerem Volumen belegt werden, die zu einer topologischen Stabilisierung der

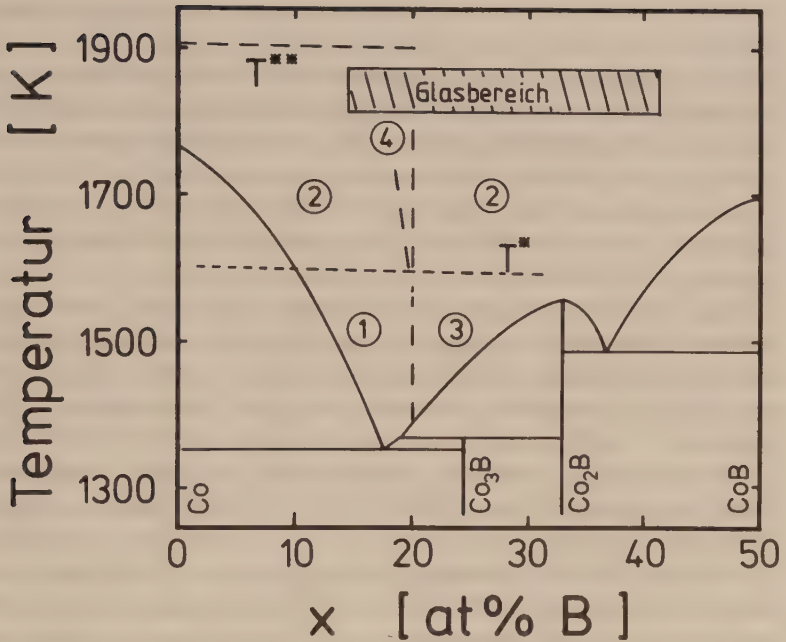


Abb. 6.8 : Co-B Phasendiagramm und Atom-Assoziationen in der Schmelze

Co-B Wechselwirkung führen können. Eine vollständige Füllung dieser Löcher mit B-Atomen bewirkt dann bei 20 at% B eine dichtere Packung der umgebenden Co-Atome, was zu der beobachteten Stabilisierung der Curie-Temperatur führt.

Zusammenfassend wird im folgenden die Modellvorstellung für atomare Nahordnung von geschmolzenen Co-B Legierungen bis 33.3 at% B anhand des Phasendiagramms von Abbildung 6.8 und der darin eingezeichneten Existenzbereiche für Assoziate aufgezeigt. Diese Bereiche werden durch scharf bestimmbare charakteristische Werte T^* und x^* begrenzt. Der auch bei reinen Co-Schmelzen beobachtete Effekt bei T^{**} wird nicht einer Assoziatänderung zugeordnet, sondern ist durch eine Reduzierung der Co-Koordination bedingt.

Im Bereich 1 werden mit steigender B-Konzentration Co-B Assoziate, wie sie in Abbildung 6.6 visualisiert sind, bis zu einer charakteristischen Konzentration von $x^* = 20 \text{ at\% B}$ gebildet. Diese existieren auch im amorphen und kristallinen Zustand und beeinflussen durch ihre starken chemischen Wechselwirkungen die magnetischen Eigenschaften.

Bei der Knick-Temperatur $T^* = 1600 \text{ K}$ lösen sich diese Assoziate auf (Bereich 2), was zu einer statistischen Anordnung von Co- und B-Atomen in der Schmelze führt.

Über $20 \text{ at\% B}$ in Bereich 3 bilden hinzugefügte B-Atome auf Kosten der Co-B Bindung B-Assoziationen. Die verbleibenden Co-B Assoziate lösen sich ebenfalls bei der Temperatur T^* auf. Beim Aufschmelzen von Co_2B werden Wechselwirkungen zwischen Co- und B-Atomen sofort aufgebrochen.

In einem engen Konzentrationsbereich um $20 \text{ at\% B}$ (Bereich 4) werden auch bei hohen Temperaturen Co-B Assoziationen topologisch stabilisiert.

Die oberhalb des Schmelzpunkts bis ca. $30 \text{ at\% B}$ vorhandenen Co-B Assoziate, die ja die atomare Nahordnung von kristallinem Co_2B widerspiegeln, dürften auch der Grund sein, warum eine Kristallisation von Co_3B bei langsamem Abkühlen unterdrückt wird. Der Energiegewinn aus dieser Nahordnung begünstigt die Kristallisation von Co_2B gerade vor der von Co_3B .

6.2.3. Co-Y

Da die Suszeptibilität der Schmelze über Temperaturbereiche von mindestens 400 K CW-Verhalten zeigte, wurde in der gleichen Weise wie beim Co-B ein paramagnetisches Moment pro Co-Atom bestimmt, dessen Konzentrationsabhängigkeit in Abbildung 6.9 für verschiedene Temperaturbereiche dargestellt ist. Im kristallinen Zustand ist das Verhältnis von paramagnetischem Moment zu mittlerem Sättigungsmoment $M_s(T=0 \text{ K})$ unabhängig von der Konzentration $p_{\text{eff}}/M_s = 1.8$. Ein vergleichbares Verhalten ist auch bei Fe-Y Legierungen beobachtet worden (103), wo das entsprechende Verhältnis allerdings 10 % größer ist. Die große negative Bildungs-Enthalpie der intermetallischen Verbindungen und die progressive Reduzierung des mittleren Co-Moments als Funktion der Y-Konzentration im kristallinen Zustand deuten auf eine starke Wechselwirkung zwischen Co- und Y-Atomen hin, die Ursache für eine ausgeprägte chemische Nahordnung sein sollte (114). Ein weiterer Hinweis darauf ist auch die ungewöhnlich hohe Koordination von Y um Co, die beispielsweise beim Co_2Y 30 % größer als bei einer statistischen Verteilung der Atome ist.

Abbildung 6.9 zeigt, daß das Co-Moment im geschmolzenen Zustand unabhängig von der Y-Konzentration ist. Anscheinend wird die chemische Wechselwirkung zwischen Co und Y, die im Kristall das Moment reduziert, beim Aufschmelzen vollständig aufgelöst. In der Schmelze sollte dann eine Zufallspackung von beiden Atomsorten vorliegen, die durch metallische Bindungskräfte kontrolliert wird. Dieser Zustand ist vergleichbar mit geschmolzenen Co-B Legierungen oberhalb T^* . Eine Extrapolation auf $x = 0$ at% Y führt allerdings zu einem Wert des magnetischen Moments, der bei reinem Co erst oberhalb T^{**} erreicht wird. Das kann dahingehend gedeutet werden, daß durch die großen Y-Atome die Co-Koordination schon beim Aufschmelzen reduziert wird (Kap. 6.2.).

Als Ursache für das Aufbrechen der Co-Y Bindung am Schmelzpunkt kann der strukturelle Aufbau der Laves-Phasen angesehen werden. Während beim Co-B starke chemische Wechselwirkungen zwischen ungleichen Atomen zu einem interatoma-

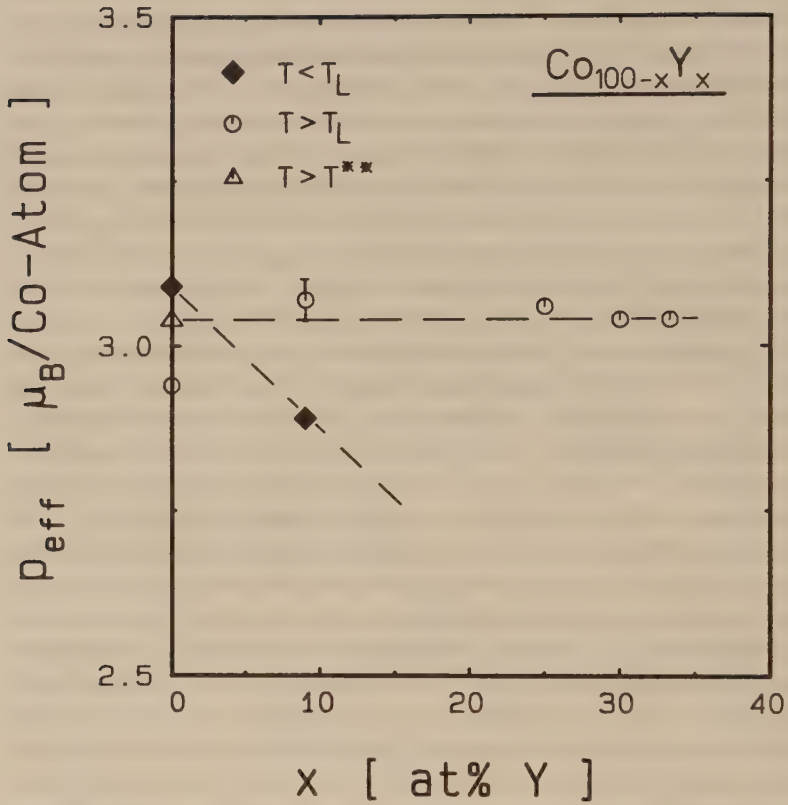


Abb. 6.9 : Paramagnetisches Moment pro Co-Atom als Funktion der Y-Konzentration für verschiedene Temperaturbereiche

ren Abstand im Kristall führen, der kleiner als die Summe der Metallradien ist (119) und zur Stabilisierung von Co-B Assoziaten in der Schmelze beiträgt, weisen die Laves-Phasen keinen direkten Kontakt ungleicher Atome auf (93). Jede

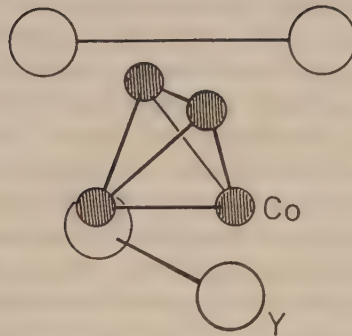


Abb. 6.10 : Struktureinheit in Co-Y Laves-Phasen

Atom-Komponente (Co bzw. Y) bildet für sich dichtgepackte Gerüststrukturen, die ineinander verschachtelt sind, wie Abbildung 5.27 am Beispiel des kubischen Co_2Y gezeigt hat. Die Gesamtstruktur wird danach durch Co-Tetraeder bestimmt, deren langreichweitige Packung von 4d-Elektronen des Y mitgetragen wird (32). Die atomare Nahordnung und damit auch die magnetischen Eigenschaften der kristallinen Laves-Phasen sind demnach wesentlich durch eine Struktureinheit geprägt, die aus einem Co-Tetraeder besteht, dessen Flächen mit Y-Atomen dekoriert sind (Abb. 6.10). Das konzentrationsunabhängige Co-Moment der Schmelze bedeutet dann, daß am Schmelzpunkt die schwächere Co-Y Bindung aufgelöst wird, so daß die magnetischen Eigenschaften nur noch von separierten Co-Atomen und deren Wechselwirkungen mit Co-Nachbarn bestimmt werden. Die statistische Verteilung der Atome bewirkt dann, daß die paramagnetische Curie-Temperatur in gleicher

Weise mit der Konzentration des Legierungsatoms abnimmt wie beim Co-B oberhalb von T^{**} bzw. T^* .

In dem Konzentrationsbereich, wo amorphe Legierungen mit unterschiedlichen Techniken herstellbar sind, zeigen aufgedampfte und schnell abgeschreckte Co-Y Gläser die gleichen magnetischen Eigenschaften (95). Ausgenommen davon ist ein schmaler Bereich von ca. ± 10 at% um die eutektische Konzentration, wofür eingefrorene Nahordnungs-Assoziate der Schmelze verantwortlich sein könnten. Das gleiche trifft auch für Gläser von Co mit Gd oder Zr zu (99,120) und unterstützt die Annahme einer zufälligen Atomanordnung in der Schmelze, die bei schnellem Abschrecken eingefroren wird und somit einer statistischen Anordnung beim Aufdampfen entspricht. Dies wird auch durch die gute Übereinstimmung der nach einem Zufallsmodell berechneten radialen Verteilungsfunktion mit den Ergebnissen von amorphen T-R Legierungen bestätigt (20).

7. Zusammenfassung

Zur Messung des Temperaturverlaufs der magnetischen Suszeptibilität im geschmolzenen Zustand von Kobalt und dessen Legierungen mit Bor oder Yttrium bis ca. 33 Atomprozent und einer Legierung mit 9 Atomprozent Eisen wurde ein Hochtemperatur-Magnetometer in Anlehnung an das Foner-Prinzip entwickelt und aufgebaut. Dieses Meßgerät erlaubt Suszeptibilitätsmessungen im Temperaturbereich von 600 bis 2200 K auf ± 2 K genau mit einer Auflösung von $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{kg}$. Eine weitere Voraussetzung für reproduzierbare Untersuchungen an geschmolzenen 3d-Übergangsmetallen war die Konstruktion eines gasdichten und gegen die aggressiven Schmelzen resistenten Tiegel systems, das aus Al_2O_3 -, ZrO_2 - oder BN-Innentiegel in einem elektronenstrahlverschweißten Mo-Außentiegel besteht. Wiederholte Messungen an Kobalt und Eisen als Referenzprobe dienen zur Eichung und zeigen, daß das aufgebaute Magnetometer den Anforderungen zur präzisen Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität im Hochtemperatur-Bereich gerecht wird.

Die automatische Steuerung und Meßwerterfassung ermöglicht eine sehr hohe Meßpunktdichte. Dadurch konnten strukturelle Phasenübergänge, die durch Signalsprünge gekennzeichnet sind, und Änderungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der Schmelze genau bestimmt werden.

Alle bei dieser Arbeit gemessenen Suszeptibilitätskurven zeigten in der Schmelze über mehr oder weniger ausgedehnte Temperaturbereiche ein Curie-Weiss Verhalten, das aber weder auf ein lokalisiertes noch auf ein rein itinerantes Verhalten der Elektronen zurückgeführt werden kann.

Die erstmals bis 2200 K gemessene magnetische Suszeptibilität von geschmolzenem Kobalt kann durch zwei Curie-Weiss Gesetze mit einer Knick-Temperatur $T^{**} = 1933 \pm 10$ K beschrieben werden. Dieses Verhalten wird in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Streuexperimenten auf eine Reduktion der

Co-Koordination zurückgeführt und ist in Co-Legierungen bis zu einer effektiven Konzentration von 16.7 Atomprozent beobachtbar.

Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Parameter von geschmolzenen Co-B-Legierungen kann mit Hilfe eines Co-B-Assoziats gedeutet werden, das auch im amorphen Zustand stabil ist und mit bekannten strukturellen Daten übereinstimmt. Dieses Assoziat wird bei $T^* = 1600 \pm 10$ K thermisch aufgelöst. Oberhalb dieser Temperatur können die Legierungsatome als wechselwirkungsfrei und statistisch verteilt angenommen werden. Ab 20 Atomprozent Bor führen auch unterhalb von T^* zugeführte Boratome durch Bildung von B-B-Assoziationen zu einer partiellen Reduzierung der Assoziate in der Schmelze.

Die magnetischen Eigenschaften geschmolzener Co-Y Legierungen lassen sich am besten durch eine dichte Zufallspackung von wechselwirkungsfreien Co- und Y-Atomen deuten. Dies paßt zu dem strukturellen Aufbau und den partiellen Bindungsstärken der kristallinen Laves-Phasen.

Während bei beiden Legierungssystemen die atomare Nahordnung in der Schmelze bei sehr hohen Temperaturen eher durch eine statistische Packung der einzelnen Atome als durch ein Assoziatmodell approximiert werden kann, unterscheidet sie sich im geschmolzenen Zustand direkt oberhalb des Schmelzpunkts deutlich. Es kann deshalb angenommen werden, daß im Co-B- und Co-Y-System unterschiedliche Mechanismen für die Glasbildung durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze verantwortlich sind.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Methfessel; in: Liquid and Amorphous Metals, Ed. E. Lüscher, H. Coufal (1980) 501
- [2] F. Sommer; in: Rapidly Quenched Metals, Ed. S. Steeb, H. Warlimont, Elsevier Sci. Publ. B.V. (1985) 153
- [3] J.J. Gilman; Phil. Mag. B 37 (1978) 577
- [4] J.W. Allen, A.C. Wright, G.A.N. Connell; J. Non-Cryst. Solids 42 (1980) 509
- [5] S. Steeb, P. Lamparter; in: Ergebnisse des Schwerpunktprogrammes "Glasiger Zustand metallischer Systeme", DFG (1988) 56
- [6] G.S. Cargill III; Physica 91 B (1977) 177
- [7] E.P. Wohlfarth; in: Ferromagnetic Materials Vol. 1, North-Holland Publ. Comp. (1980)
- [8] T. Moriya; Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism, Springer-Verlag, Berlin (1985)
- [9] W. Nolting; Quantentheorie des Magnetismus Bd. 1+2, Teubner Verlag, Stuttgart (1986)
- [10] R.J. Jelitto, A. Ziegler; Phys. Bl. 39 (1983) 4
- [11] A.R. Mackintosh; Europhys. News 19 (1988) 41
- [12] E.C. Stoner; Proc. R. Soc. A 165 (1938) 372
- [13] H. Capellmann (Ed.); Metallic Magnetism, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1987)
- [14] T. Moriya; Solid State Comm. 26 (1978) 483
- [15] M. Campagna, B.L. Gyorffy; Phys. Bl. 40 (1984) 95
- [16] J. Hubbard; Phys. Rev. B 20 (1979) 4584; B 23 (1981) 5974
- [17] H. Hasegawa; J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 178, 963
- [18] H. Capellmann, V. Vieira; Phys. Rev. B 25 (1982) 3333
- [19] H. Capellmann; JMMM 28 (1982) 250
- [20] G.S. Cargill III; in: Solid State Physics Vol. 30, Ed. H. Ehrenreich et al., Academic Press, NY (1975) 227
- [21] P. Duhaj, F. Hanic; Phys. Stat. Sol. a 76 (1983) 467
- [22] J.D. Bernal; Nature 185 (1960) 68

- (23) J.D. Bernal; in: Liquids: Structure, Properties, sol. Interactions, Ed. TH.J. Hugnèl, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam (1965) 21
- (24) T. Fujiwara, H.S. Chen, Y. Waseda; Z. Naturforsch. 37 a (1982) 611
- (25) U. Krey, H. Ostermeier, J. Zweck; Phys. Stat. Sol. b 144 (1987) 203
- (26) B. Feuerbacher, D.M. Herlach, F. Gilessen, R. Willnecker, I. Egry, G.P. Görler; Keimbildung in metallischen Systemen, RUB/DFVLR Kurzschule (1986)
- (27) D.E. Polk; Scr. Met. 4 (1970) 117
- (28) E. Nold, P. Lamparter, H. Olbrich, G. Rainer-Harbach, S. Steeb; Z. Naturforsch. 36 a (1981) 1032
- (29) P. Lamparter, S. Steeb; Proc. RQ5, Würzburg (1985) 499
- (30) A.M. Samarin; J. of the Iron and Steel Inst. 200 (1962) 95
- (31) V.L. Moruzzi, P.M. Marcus; Phys. Rev. (1988) in press
- (32) S. Methfessel; in: Amorphous and Liquid Materials, Ed. E. Lüscher, G. Fritsch, G. Jacucci, Nijhoff Publishers (1987) 151
- (33) M. Marcus, D. Turnbull; Mat. Sci. Eng. 23 (1976) 211
- (34) J. Inoue, M. Shimizu; J. Phys. F: Met. Phys. 15 (1985) 1525
- (35) T. Fujiwara; J. Non-Cryst. Solids 61&62 (1984) 1039
- (36) J. Keller, R. Jones; J. Phys. F: Met. Phys. 1 (1971) L33
- (37) J.M. Alameda, Y. Berthier, F. Briones, M.C. Contre-ras, D. Givord, A. Liènard, H. Rubio; JMMM 54-57 (1986) 233
- (38) J.W. Garland, A. Gonis; in: Magnetism in Alloys, Ed. P.A. Beck, J.T. Waber, American Inst. of Mining, Metallurgical Petroleum Engineers, NY (1972) 79
- (39) S.N. Khanna, E.P. Wohlfarth; Physica B 123 (1983) 69
- (40) S.S. Jaswal; Phys. Rev. B 34 (1986) 8937
- (41) S. Foner; Rev. Sci. Instr. 27 (1956) 548
- (42) A. Zieba, S. Foner; Rev. Sci. Instr. 53 (1982) 1344
- (43) J. Mallinson; J. Appl. Phys. 37 (1966) 2514

- (44) R.C. Weast; Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Florida (1981)
- (45) M. Müller; Dissertation Basel (1978)
- (46) R. Kohlhaas; Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965) 437
- (47) K.-H. Hellwege; Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 11/2 (1981)
- (48) C.J. Kriessmann, H.B. Callen; Phys. Rev. 94 (1954) 837
- (49) C.J. Kriessmann; Revs. Modern Phys. 25 (1953) 122
- (50) R.S. Pease; Acta Cryst. 5 (1952) 356
- (51) G. Urbain, E. Übelacker; Adv. Phys. 16 (1967) 429
- (52) A.H. Morrish; The Physical Principles of Magnetism, R.E. Krieger Publ. NY (1983)
- (53) M. Braun et al.; Z. Angew. Phys. 25 (1968) 365
- (54) Y. Nakagawa; J. Phys. Soc. Jap. 11 (1956) 855
- (55) W. Weiss, H. Alexander; J. Phys. F.: Met. Phys. 17 (1987) 1983
- (56) Y. Nakagawa; J. Phys. Soc. Jap. 12 (1957) 700
- (57) Y. Nakagawa; J. Phys. Soc. Jap. 14 (1959) 1372
- (58) O. Kubaschewski; Iron-Binary Phase Diagrams, Springer Verlag (1982)
- (59) V.P. Kazimirov, V.M. Reva, V.A. Shovskii, V.E. Sokol'skii, G.J. Batalin; Russ. Metal. London 3 (1986) 29
- (60) Y. Waseda, K. Suzuki, S. Tamaki, S. Takeuchi; Phys. Stat. Sol. 39 (1970) 181
- (61) T. Saito, Y. Sakuma; Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ. A 22 (1970) 57
- (62) A.-H.K. Abdel-Aziz; Arch. Eisenhüttenwes. 52 (1981) 317
- (63) W. Matz, B. Kunsch, E. Wieser; Phys. Stat. Sol. 76 (1983) K17
- (64) Y. Barnier, R. Pauthenet, L. Néel; Kobalt 21 (1963) 153
- (65) I. Renz; Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1989)
- (66) N. Kanani; Phys. in unserer Zeit 13 (1982) 71
- (67) J. Fehling, E. Scheil; Z. Metallkde. 53 (1962) 593
- (68) R. Hasegawa, R. Ray; J. Appl. Phys. 50 (1979) 1586

- [69] A. Inoue, A. Kitamura, T. Masumoto; Trans. JIM 20 (1979) 404
- [70] U. Köster, U. Herold, F. Nolte, H. Weissenberg; in: Conference of Metal Glasses : Science and Technology Vol. 2, Budapest (1980) 253
- [71] J.-D. Schöbel, H.H. Stadelmaier; Z. Metallkde. 57 (1966) 323
- [72] H.H. Stadelmaier, J.-D. Schöbel, R.E. Burgess; Metall 17 (1963) 781
- [73] P.T. Kolomytsev, N.E. Zhukov; Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. 130-132 (1960) 121
- [74] W.G. Moffat; The Handbook of binary Phase Diagrams, General Electric (1978)
- [75] M. Takahashi, Ch. On Kim, M. Koshimura, T. Suzuki; J. Appl. Phys. 17 (1978) 1911
- [76] M.C. Cadeville, E. Daniel; J. de Phys. 27 (1966) 449
- [77] N.S. Kazama, T. Masumoto, M. Mitera; JMMM 15-18 (1980) 1331
- [78] Z.M. Stadnik, G. Stroink; J. Non-Cryst. Solids 99 (1988) 233
- [79] A.P. Malozemoff, A.R. Williams, V.L. Moruzzi; Phys. Rev. B 29 (1984) 1620
- [80] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen; Mat. Res. Bull. 16 (1981) 1177
- [81] B.W. Corb, R.C.O'Handley, N.J. Grant, V.L. Moruzzi; JMMM 31-34 (1983) 1537
- [82] S. Krompiewski, U. Krey, H. Ostermeier; JMMM 69 (1987) 117
- [83] E. Nold, G. Rainer-Harbach, P. Lamparter, S. Steeb; Z. Naturforsch. 38 a (1983) 325
- [84] N. Mattern, W. Matz, H. Hermann; Z. Naturforsch. 43 a (1988) 177
- [85] Ze Xianyu, Y. Ishikawa, T. Fukunaga, N. Watanabe; J. Phys. F: Met. Phys. 15 (1985) 1799
- [86] P. Lamparter, E. Nold, G. Rainer-Harbach, E. Gral-lath, S. Steeb; Z. Naturforsch. 36 a (1981) 165

- (87) Y. Nakagawa, K. Yamauchi, T. Mizoguchi; in: The Properties of Liquid Metals, Ed. S. Takeuchi, London (1973) 307
- (88) A. Berkowitz, E. Kneller; Magnetism and Metallurgy, Academic Press (1969)
- (89) K. Adachi, T. Aisaka; in: The Properties of Liquid Metals, Ed. S. Takeuchi, London (1973) 313
- (90) K.H. Bennemann; J. Phys. F: Met. Phys. 6 (1976) 43
- (91) H.J. Güntherodt, H.-A. Meier; Phys. kond. Mat. 16 (1973) 25
- (92) K.H.J. Buschow, M. Brouha, J.W.M. Biesterbos, A.G. Dirks; Physica B 91 (1977) 261
- (93) R.L. Berry, G.V. Raynor; Acta Cryst. 6 (1953) 178
- (94) K.H.J. Buschow; Rep. Prog. Phys. 40 (1977) 1181
- (95) K.H.J. Buschow; J. Appl. Phys. 53 (1982) 7713
- (96) K. Fukamichi, T. Goto, T. Sakakibara, S. Todo, U. Mizutani, Y. Hoshino; IEEE Transl. J. Magn. Jap TJMJ-1 (1985) 1107
- (97) N. Heiman, N. Kazama; Phys. Rev. B 17 (1978) 2215
- (98) H. Yamada, J. Inoue, K. Terao, S. Kanada, M. Shimizu; J. Phys. F: Met. Phys. 14 (1984) 1943
- (99) K.H.J. Buschow; JMMM 28 (1982) 20
- (100) V.L. Moruzzi, A.R. Williams, A.P. Malozemoff, R.J. Gambino; Phys. Rev. B 28 (1983) 5511
- (101) B. Predel; priv. Mitteilung (1988)
- (102) E. Burzo, F. Givord, L. Néel; C. R. Acad. Sc. Paris B 271 (1970) 1159
- (103) E. Burzo; Intern. J. Magnetism 3 (1972) 161
- (104) P. Gordon; Principles of Phase Diagrams, Mc Graw Hill (1980)
- (105) R. Kirchmayr, C.A. Poldy; in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Vol. 2; Ed. K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (1979) 55
- (106) H. Yamada; Physica B 149 (1988) 390
- (107) L. Schlappbach; Phys. cond. Matter 18 (1974) 189
- (108) M. Takahashi, F. Sato, S. Ishio; JMMM 49 (1985) 145
- (109) E.P. Wohlfarth; J. Inst. Maths Applics 4 (1968) 359
- (110) E.P. Wohlfarth; JMMM 7 (1978) 113

- [111] Y. Waseda; The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids, Mc Graw-Hill, NY (1980)
- [112] T. G. Gõrecki; Z. Metallkde. 67 (1976) 269
- [113] J. Jäckele; Phys. in unserer Zeit 12 (1981) 82
- [114] K.H.J. Buschow; in: Rapidly Quenched Metals, Ed. S. Steeb, H. Warlimont (1985) 163
- [115] A.R. Miedema; Z. Metallkde. 70 (1979) 345
- [116] A.K. Niessen, F.R. de Boper, R. Boom, P.-F. de Chatel, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema; CALPHAD 7 (1983) 51
- [117] E.E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling; J. Less-Common Met. 27 (1972) 169
- [118] S. Rundquist; Acta Chem. Scand. 12 (1958) 658
- [119] I. Vincze, T. Kemény, S. Arajcs; Phys. Rev. B 21 (1980) 937
- [120] K.H.J. Buschow; J. Appl. Phys. 51 (1980) 2795 (1966) 323

Ich danke Herrn Prof. Dr. S. Methfessel, daß ich vorliegende Arbeit unter seiner Anleitung und seinem regen Interesse durchführen konnte.

An Aufbau und Entwicklung des Hochtemperatur-Magnetometers waren Herr Dr. T. Takabatake (9/83 - 3/84) und danach Herr Dipl.-Phys. I. Renz (seit 8/84) beteiligt, denen ich für ihr persönliches Engagement und fruchtbare Diskussionen danke. Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Instituts für Experimentalphysik IV für mancherlei Anregungen und sowohl fachliche als auch darüber hinausgehende intensive Diskussionen.

Besonders danke ich meiner Frau Martina, die durch ihr Verständnis und ermutigenden Zuspruch einen oft langwierigen und teils frustrierten Experimentator-Alltag mitgetragen hat.

Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Curriculum vitae

Am 28. 11. 1953 wurde ich in Recklinghausen als Sohn von Günther und Johanna Kamp geboren. Seit 1985 bin ich mit der Diplom-Oecotrophologin Martina Kamp, geb. Schons, verheiratet.

1960 - 1965	Besuch der Volksschule in Recklinghausen
1965 - 1975	Besuch des Gymnasium Petrinum in Recklinghausen
Juni 1975	Abitur
Juli 1975	Wehrdienst
Okt. 1976	Beginn des Physik-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
Okt. 1979	Vordiplom in Physik
Apr. 1981	Beginn der Diplomarbeit im Institut für Experimentalphysik IV, RUB
Juli 1983	Diplomprüfung bestanden Thema der Arbeit : "Das Gd-S-Phasendiagramm"
Juli 1983	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Experimentalphysik IV, RUB Aufbau eines Hochtemperatur-Magnetometers und magnetische Untersuchungen an geschmolzenen Kobalt-Legierungen
Nov. 1988	Mitarbeiter der Firma Siemens AG, Erlangen, im Bereich Projektierung von Hochleistungsstromrichtern

